

---

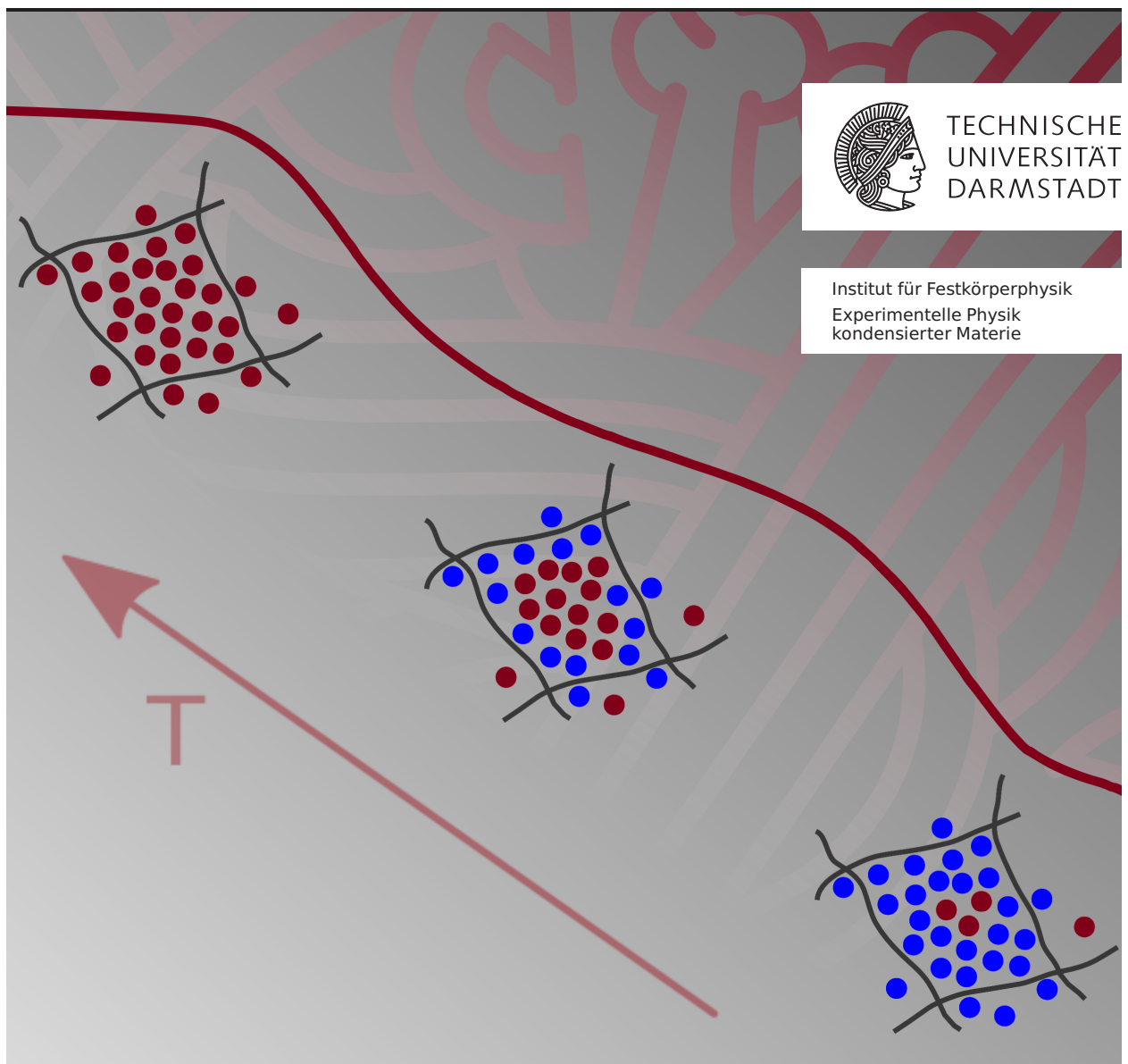
# Konzentrationsfluktuationen und molekulare Dynamik in binären Glasbildnern

---

## *Concentration Fluctuations and Molecular Dynamics in Binary Glass Formers*

Vom Fachbereich Physik der Technischen Universität Darmstadt  
zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)  
genehmigte Dissertation von Dipl.-Phys. SEBASTIAN SCHRAMM, geboren in Eschwege

Darmstadt 2011 – D17



Konzentrationsfluktuationen und molekulare Dynamik in binären Glasbildnern  
*Concentration Fluctuations and Molecular Dynamics in Binary Glass Formers*

Genehmigte Dissertation von Dipl.-Phys. Sebastian Schramm

Referent: Prof. Dr. Bernd Stühn  
Korreferent: Prof. Dr. Michael Vogel

Tag der Einreichung: 29.03.2011  
Tag der Prüfung: 27.04.2011

---

Das **Titelbild** zeigt eine typische Messkurve aus der dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC). Die beiden Stufen entsprechen zwei separaten Glasübergängen, die in den untersuchten binären Mischungen gefunden werden. Die Skizzen verdeutlichen, wie sich die Anzahl kleiner, beweglicher Moleküle (rote Kreise) von hohen Temperaturen auf der linken Seite zu tiefen Temperaturen verringert. Moleküle in der Nähe der Polymerketten werden zuerst langsam.

---

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1	Der Glasübergang . . . . .	5
2.1.1	Heterogenitäten beim Glasübergang . . . . .	9
2.2	Dynamik binärer Glasbildner . . . . .	9
2.2.1	Dynamische Asymmetrie – bimodale Relaxationen in mischenden Systemen	10
2.2.2	Konzentrationsfluktuationen und dynamische Heterogenitäten . . . . .	11
2.2.3	Das kooperative Volumen . . . . .	15
2.2.4	Resümee - Welches Modell beschreibt was (nicht) . . . . .	17
2.3	Jamming – Eine moderne Interpretation des Glasübergangs . . . . .	19
2.3.1	Gestaucht-exponentielle Relaxation . . . . .	21
<b>3</b>	<b>Experimentelle Methoden und Datenanalyse</b>	<b>23</b>
3.1	Photonenkorrelationsspektroskopie . . . . .	24
3.1.1	Laser-PCS . . . . .	31
3.1.2	Lichtstreuung – Experimenteller Aufbau . . . . .	34
3.1.3	XPCS . . . . .	37
3.2	Neutronenstreuung . . . . .	39
3.2.1	Quasielastische Streuung mit kalten Neutronen . . . . .	42
3.2.2	Rückstreu-Spektroskopie . . . . .	42
3.2.3	Flugzeit-Spektroskopie . . . . .	44
3.3	Dielektrische Spektroskopie . . . . .	45
3.3.1	Orientierungspolarisation . . . . .	47
3.3.2	Orientierungs-Korrelationsfunktionen . . . . .	48
3.4	Dynamische Differenzkalorimetrie . . . . .	49
3.5	Strukturuntersuchungen . . . . .	51
3.5.1	Röntgen-Diffraktometrie . . . . .	51
3.5.2	Neutronen-Diffraktometrie . . . . .	52
3.6	Analyse dynamischer Daten . . . . .	52
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>55</b>
4.1	Nomenklatur der untersuchten Proben und Probenpräparation . . . . .	56
4.2	Glasübergang und strukturelle Relaxationen . . . . .	58
4.2.1	Kalorimetrische Zeitkonstante und dielektrische Spektroskopie . . . . .	61

---

4.2.2	Zwei Glasübergänge in dynamisch asymmetrischen Mischungen – ein universelles Konzept . . . . .	66
4.3	Selektive Untersuchung der Komponentendynamik . . . . .	69
4.3.1	Verbreiterte Relaxation in der Mischung . . . . .	72
4.3.2	Selektive Detektion des $\alpha'$ -Prozesses in der Lichtstreuung . . . . .	74
4.4	Neutronenstreuung und der $\alpha'$ -Prozess . . . . .	77
4.4.1	Direkte Analyse der Streufunktionen . . . . .	77
4.4.2	Analyse der intermediären Streufunktionen . . . . .	80
4.4.3	Der $\alpha'$ -Prozess als isotrope Reorientierung . . . . .	88
4.4.4	„Mean Square Displacement“ und Einfluss der MTHF-Methylgruppe . . .	90
4.5	Strukturelle Eigenschaften . . . . .	94
4.5.1	PMMA-MTHF . . . . .	94
4.5.2	Polystyrol-MTHF . . . . .	96
4.6	Konzentrationsfluktuationen . . . . .	99
4.6.1	Konzentrationsfluktuationen im thermodynamischen Gleichgewicht . . . .	99
4.6.2	Konzentrationsfluktuationen im nicht-ergodischen Regime . . . . .	102
4.6.3	Strukturelle Relaxation und Konzentrationsfluktuationen – Eckpfeiler der Dynamik in binären Glasbildnern . . . . .	111
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>113</b>
5.1	Summary . . . . .	116
<b>A</b>	<b>Anhang</b>	<b>119</b>
A.1	Selektive Untersuchung der Komponentendynamik in Tristyrol-Picolin . . . . .	119
A.2	Behandlung der Leitfähigkeit in dielektrischen Spektren . . . . .	120
A.3	Korrelationsfunktionen aus der dynamischen Lichtstreuung . . . . .	120
A.4	Streuvektor-Abhängigkeit der intermediären Streufunktionen . . . . .	121
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>123</b>
	<b>Erklärung zur Dissertation</b>	<b>137</b>
	<b>Lebenslauf</b>	<b>138</b>
	<b>Veröffentlichungen</b>	<b>139</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>141</b>

---

# 1 Einleitung

Binäre Glasbildner, d. h. Mischungen zweier glasbildender Substanzen, haben eine große technologische Relevanz und sind im täglichen Leben in Form von Getränkeflaschen, Verpackungen, Kinderspielzeug usw. allgegenwärtig. Durch Mischung zweier Polymere oder durch Zugabe sogenannter Weichmacher können Kunststoffe mit optimierten (z. B. mechanischen und rheologischen) Eigenschaften hergestellt werden. Weichmacher (Phtalate, Bisphenol A etc.) sind kleine Moleküle, die spröden Polymeren in teils hohen Konzentrationen zugesetzt werden, um diese elastischer und geschmeidiger zu machen oder um deren Haptik zu verbessern; sie sind immer wieder Gegenstand von Diskussionen in Wissenschaft und Politik, da diese Zusätze selbst unterhalb der Glasstemperatur aus dem festem Kunststoff austreten können und vor allem wegen ihrer gesundheitsschädlichen (hormonellen) Wirkung als äußerst bedenklich gelten. Um das Austreten dieser Zusätze zu verhindern oder um neue Kunststoffe zu entwickeln, die diese negative Eigenschaft nicht aufweisen, ist es zunächst wichtig, die grundlegenden molekularen Mechanismen in diesen binären Glasbildnern zu verstehen. Von Seiten der Grundlagenforschung liefert diese Arbeit einen Beitrag, um das komplexe Verhalten dieser Mischsysteme besser zu verstehen.

Bei der grundlegenden physikalischen Betrachtung binärer Glasbildner zeigen sich interessante Effekte, die die molekulare Dynamik dieser Materialklasse charakterisieren. So wird zum Beispiel gefunden, dass die molekulare Dynamik auf mikroskopischen Längenskalen räumlich und zeitlich heterogen ist; des Weiteren stellt man eine Zeitskalentrennung fest, bei der die Dynamik der beiden Komponenten in der Mischung offensichtlich entkoppelt. Im Extremfall können zwei separate Glasübergänge auftreten, obwohl auf molekularer Ebene eine homogene Mischung vorliegt. Dabei bleiben viele Fragen unbeantwortet. Bisher wird zumeist davon ausgegangen, ohne dies quantitativ zu belegen, dass die dynamische Entkopplung sich direkt auf die beiden Komponenten übertragen lässt, d. h., dass sich etwa alle Moleküle der Komponente A schneller als die Moleküle der Komponente B bewegen. Es ist auch nicht klar, worin genau die räumlich und zeitlich heterogene Dynamik begründet ist. In verschiedenen Modellen werden Konzentrationsfluktuationen als Ursache angesehen, die zu einer heterogenen Verteilung lokaler Umgebungen führen; dabei ist im Selbstkonzentrationsmodell die chemische Verknüpfung von Polymerketten für die lokalen Konzentrationsfluktuationen verantwortlich. Im Rahmen dieser Arbeit kann aber gezeigt werden, dass die typischen Effekte in binären Glasbildnern nicht von Polymer-Eigenschaften abhängen, sondern auch in Mischungen zweier niedermolekularer Komponenten beobachtet werden können. Die zentrale Voraussetzung für das Auftreten dieser Effekte ist eine starke *dynamische Asymmetrie*, d. h. eine große Differenz in den Glasübergangstemperaturen der beiden reinen Komponenten. Um sich den skizzierten

---

Fragestellungen zu nähern, müssen spezielle Mischsysteme gewählt werden, sodass in geeigneten Experimenten Antworten gefunden werden können.

Gegenstand dieser Dissertation ist die Untersuchung dynamisch asymmetrischer, binärer Glasbildner in der unterkühlten Flüssigkeit und im Glas. Dabei wird das Ziel verfolgt, die individuelle strukturelle Relaxation jeder einzelnen Komponente beim Glasübergang zu untersuchen und den Einfluss kooperativer Konzentrationsfluktuationen kritisch zu analysieren. Der Einsatz vielfältiger experimenteller Methoden ist notwendig und ermöglicht die gezielte Betrachtung ausgewählter dynamischer Moden. Anfängliche kalorimetrische Messungen werden durch dynamische Lichtstreuung und dielektrische Spektroskopie ergänzt; Neutronenstreuung und Korrelationsexperimente mit kohärenten Röntgenstrahlen bieten einen besonderen Einblick in die Dynamik; letztendlich tragen auch strukturelle Untersuchungen zum Verständnis des Glasübergangs in den Mischungen bei. Einige Methoden zeichnen sich dadurch aus, dass sie unter bestimmten Voraussetzungen in der Lage sind, *selektiv* die molekulare Dynamik von nur einer der beiden Komponenten zu messen.

Die untersuchten Systeme bestehen aus Polystyrol oder Polymethylmethacrylat gemischt mit Methyl-Tetrahydrofuran (MTHF) oder Picolin. In allen Mischungen ergibt sich durch die niedrigen Glasübergangstemperaturen der mobilen Komponenten (MTHF und Picolin) eine dynamische Asymmetrie von mindestens 100 K, meist wird aber eine Differenz von über 200 K erreicht. Konzentration und Molekulargewicht des Polymers werden vor allem in den Polystyrol-MTHF-Mischungen systematisch variiert, sodass charakteristische Abhängigkeiten erkannt werden können.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen liefern wichtige Aussagen über das Verhalten der beiden Komponenten in den Mischungen beim Glasübergang und demonstrieren die Existenz einer zusätzlichen, schnellen Strukturrelaxation, die von einigen der kleinen Moleküle durchgeführt wird und in einem zweiten Glasübergang bei tiefen Temperaturen resultiert. Die zwischen den beiden Glasübergangstemperaturen verbleibenden, strukturellen Freiheitsgrade sind einer räumlichen Einschränkung durch die bereits erstarrten Anteile der Mischung unterworfen, wie sich anhand verschiedener Experimente zeigt. Konzentrationsfluktuationen können in der statischen Struktur der Mischsysteme nachgewiesen werden, und mit dynamischen Korrelationsexperimenten werden temperaturabhängige Relaxationszeiten bestimmt.

In **Kapitel 2** wird eine kurze Einführung in die Physik der Gläser und unterkühlten Flüssigkeiten gegeben, die dann in eine Beschreibung der grundlegenden Charakteristika binärer Glasbildner mündet. Die in der Literatur kontrovers geführte Diskussion über die Rolle lokaler Konzentrationsfluktuationen und mögliche physikalische Ursachen wird zusammengefasst und unter Einbeziehung des kooperativen Volumens kritisch bewertet. Dem schließt sich eine kurze Einführung in das Konzept des Jamming-Übergangs an.

Die verwendeten experimentellen Methoden, wichtige theoretische Grundlagen sowie die speziellen Messapparaturen werden in **Kapitel 3** beschrieben. An geeigneten Stellen werden

---

besonders relevante Aspekte tiefergehend betrachtet. Insbesondere wird auf die Vorteile der Multispeckle-Detektion im Zusammenhang mit der Photonenkorrelationsspektroskopie und auf die Messung unterschiedlicher Orientierungs-Korrelationsfunktionen mit verschiedenen Messverfahren eingegangen.

**Kapitel 4** beinhaltet die Darstellung und die Diskussion der durchgeführten Messungen. Zunächst werden die mit den beiden Glasübergängen assoziierten Strukturrelaxationen in einer Vielzahl von Mischsystemen systematisch untersucht. Die detaillierte Analyse dielektrischer Relaxationsstärken und der Vergleich komplementärer, selektiver Messmethoden (Lichtstreuung, dielektrische Spektroskopie und Neutronenstreuung) liefern grundlegende Aussagen über die Beteiligung der beiden Komponenten an den strukturellen Prozessen. In den Untersuchungen zur statischen Struktur der Mischungen wird klar, dass sich die Komplexität auch dort widerspiegelt, indem zwei charakteristische Längenskalen beobachtet werden. Das besondere dynamische Verhalten von Konzentrationsfluktuationen in der Nähe der Glasübergangstemperatur wird im letzten Teil dieses Kapitels behandelt. Eine Zusammenfassung in **Kapitel 5** schließt diese Arbeit ab.





---

## 2 Grundlagen

---

### 2.1 Der Glasübergang

---

Obwohl Glas das älteste von Menschen verwandte, künstliche Material ist, entwickeln sich immer noch fortwährend neue Anwendungsmöglichkeiten [1] und die Natur der Gläser und des Glasübergangs stellt eines der größten noch immer ungelösten Probleme der Festkörperphysik dar [2].

Im physikalischen Sinn ist ein Glas ein Festkörper mit einem endlichen Elastizitäts- und Schermodul, der die ungeordnete<sup>1</sup> atomare Struktur einer Flüssigkeit aufweist. Den amorphen Festkörpern, wie man Gläser auch bezeichnet, stehen die kristallinen Festkörper gegenüber, deren Atome in einer exothermen Phasenumwandlung auf einem räumlichen Gitter kondensieren, wenn man die Flüssigkeit ausreichend langsam unter die Schmelztemperatur abkühlt. Durch genügend schnelle Abkühlung kann die Kristallisation jedoch bei den meisten Materialien verhindert werden, da ein Phasenübergang erster Ordnung eine Unterkühlung erlaubt. Die Viskosität der Flüssigkeit und auch die charakteristische Zeitskala  $t_R$  der strukturellen Relaxation steigen dabei stetig an und überschreiten die Grenze des Messbaren, sodass der thermodynamische Gleichgewichtszustand durch Kristallisation in zugänglichen Zeitskalen nicht erreicht wird. Ob ein Material dem Beobachter flüssig oder fest erscheint, hängt aber von der experimentellen Beobachtungszeit  $t_{\text{exp}}$  ab. Man definiert die dimensionslose *Deborah-Zahl* [3]

$$De = \frac{t_R}{t_{\text{exp}}},$$

deren Wert zwischen Festkörper und Flüssigkeit unterscheidet. Für lange Beobachtungszeiten oder kurze Relaxationszeiten, d. h.  $De < 1$ , erscheint das Material flüssig. Andererseits, wenn die Relaxationszeit größer als die Beobachtungszeit ist ( $De > 1$ ), ist das Material ein Festkörper. Wenn die *Deborah-Zahl* also in Abhängigkeit eines äußeren Kontrollparameters den Wert 1 überschreitet, dann definiert dies den Glasübergang.

Der Glasübergang ist kontinuierlich und die Festlegung eines Grenzwertes für Viskosität oder Relaxationszeit willkürlich. Es hat sich jedoch als praktisch sinnvoll erwiesen, für Viskositäten jenseits von etwa  $10^{12} \text{ Pa s} = 10^{13} \text{ Poise}$  - strukturellen Relaxationszeiten von etwa 100 s entsprechend - von einem Glas zu sprechen und die Temperatur, bei der dieser Wert erreicht wird, als die für dieses Material charakteristische Glasübergangstemperatur  $T_g$  zu definieren. Man beachte, dass  $T_g$  proportional zum Logarithmus der Kühlrate ansteigt [4, und Referenzen

---

<sup>1</sup>Die Atome oder Moleküle im Glas bzw. in der Flüssigkeit zeigen kein regelmäßiges Muster und verfügen lediglich über Nahordnung nicht aber über Fernordnung wie z. B. in Kristallen.

---

darin]; für experimentell erreichbare, über wenige Größenordnungen variierende Kühlraten ist  $T_g$  jedoch bis auf einige Kelvin genau festgelegt.

Thermodynamische Zustandsgrößen wie Volumen, Entropie und Enthalpie verhalten sich während des Glasübergangs kontinuierlich, ändern aber Ihre Steigung. Dies impliziert, dass bei  $T_g$  eine Diskontinuität in den ersten Ableitungen, den intensiven Variablen, auftreten sollte, wie z. B. in der spezifischen Wärme, dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten oder der Kompressibilität. Kalorimetrische Messungen (dynamische Differenzkalorimetrie, s. Kap. 3.4) eröffnen daher eine einfache experimentelle Möglichkeit zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur. Diese Betrachtung ist jedoch allein nicht ausreichend, um den Glasübergang als Phasenübergang zweiter Ordnung nach der Ehrenfest-Klassifikation zu bezeichnen [5], da die Übergangstemperatur von der Kühlrate abhängt.

Die strukturelle Relaxation ist zumeist der langsamste Relaxationsprozess und wird als  $\alpha$ -Relaxation bezeichnet.<sup>2</sup> Im Mittel geht die Information über die Position und den Bewegungszustand der Moleküle nach der Zeit  $t_R$  verloren, d. h., nach einer Wartezeit  $t_R$  besteht keine Korrelation mehr zwischen Langzeitbewegung und Kurzzeitbewegung. Auf mikroskopischer Ebene führt die  $\alpha$ -Relaxation zu einem vollständigen Korrelationsverlust der betrachteten Observablen. Untersucht man etwa die Reorientierungsbewegung von Molekülen, so entspricht der  $\alpha$ -Prozess einer isotropen Rotation, wohingegen bei kürzeren Zeiten  $t < t_R$  in der Regel nur lokale Bewegungen, wie z. B. Libration oder Konformationsänderungen stattfinden.

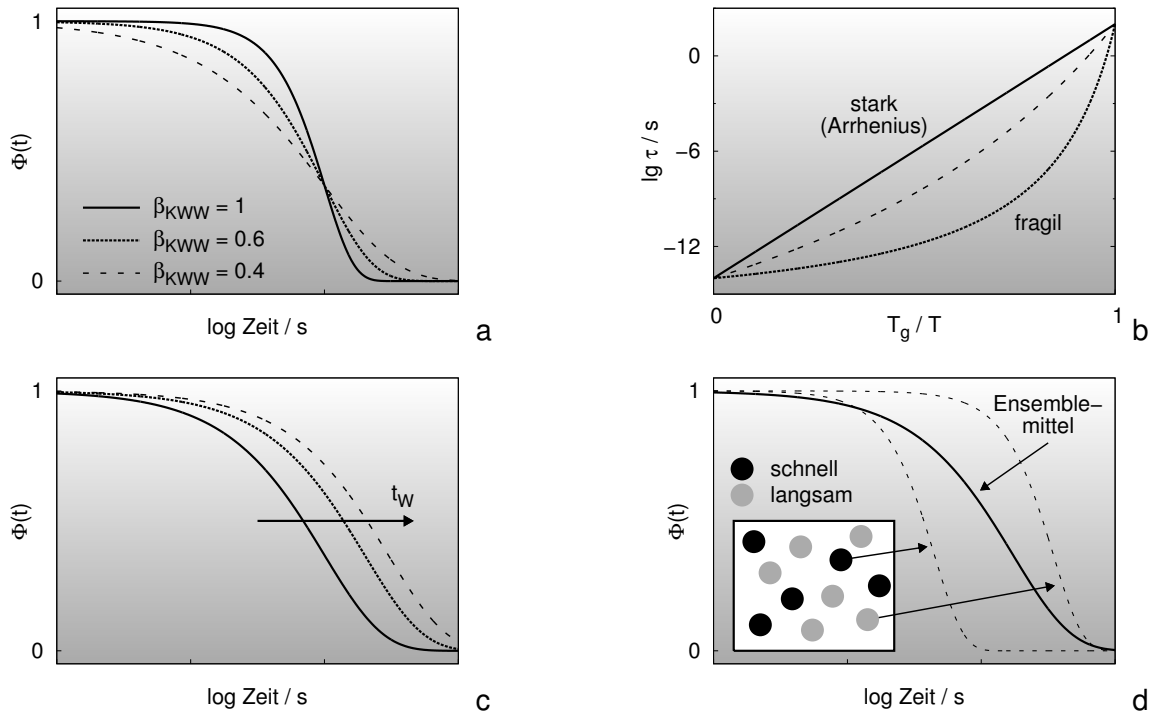
Verschiedene experimentelle Methoden, z. B. Lichtstreuung, Röntgen- und Neutronenstreuung, können sowohl die Struktur als auch die Dynamik unterkühlter Flüssigkeiten messen. Dielektrische Spektroskopie, Kernspinresonanzspektroskopie, thermische Analysen und mechanische Kompressibilitätsmessungen messen hingegen dynamische Größen und geben nur indirekte Informationen über strukturelle Eigenschaften. Wird eine viskose Flüssigkeit einer thermischen, mechanischen oder elektromagnetischen Störung ausgesetzt, so wird durch die Relaxation relevanter Freiheitsgrade ein statischer oder je nach Art der Störung auch stationärer Zustand erreicht. Diese Relaxationen als Funktion der Zeit sind in glasbildenden Materialien gegenüber der einfachen Debye-Relaxation nicht-exponentiell verbreitert [6] und können mit der Kohlrausch-Williams-Watts-Funktion

$$\Phi_{\text{KWW}}(t) = e^{-(t/\tau)^\beta}$$

beschrieben werden (s. Abb. 2.1a). Der KWW-Exponent  $\beta$  ( $0 < \beta < 1$ ) ist ein Maß für die Verbreiterung der Relaxation. Häufig bleibt  $\beta$  und damit die spektrale Form der Relaxation unter Temperaturveränderung (in guter Näherung, oder zumindest auf einem beschränkten Temperaturintervall) unverändert, was man als *Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip* bezeichnet [7, 8]. Als Ursache dieser nicht-exponentiellen Relaxation werden zwei Szenarien diskutiert. Dem heterogenen Ansatz folgend, entsteht die makroskopische nicht-exponentielle Relaxation  $\Phi(t)$  durch eine Verteilung  $G(\tau)$  von Einheiten (z. B. räumlichen Domänen), von denen jede

---

<sup>2</sup>Bei Polymeren können sogenannte Normalmoden auftreten, wenn ein kumulatives Dipolmoment entlang der Kette existiert. Solche Prozesse relaxieren langsamer als die strukturelle  $\alpha$ -Relaxation, die bei Polymeren der Bewegung einzelner Monomere/Segmente entspricht.



**Abbildung 2.1** Schematische Darstellung des für Glasbildner typischen Verhaltens: **a** Nicht-exponentiell verbreiterte Relaxation, **b** Abweichung vom Arrhenius-Verhalten bei der Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeiten, **c** Abhängigkeit der Relaxation von der thermischen Vorgeschichte und von der Wartezeit  $t_W$  bei einer festen Temperatur (Ageing) und **d** dynamische Heterogenitäten als Ursache der nicht-exponentiellen Relaxation.

exponentiell relaxiert und eine wohl definierte Relaxationszeit  $\tau$  hat:

$$\Phi(t) = \int G(\tau) f(t, \tau) d\tau \quad (2.1)$$

mit  $f(t, \tau) = e^{-t/\tau}$ . Das homogene Szenario hingegen sieht die mikroskopische Relaxationsfunktion ebenso nicht-exponentiell wie die makroskopische.

Untersucht man die Dynamik glasbildender Materialien in Abhängigkeit von der Temperatur, stellt man fest, dass die strukturellen Relaxationszeiten nicht einem einfachen thermisch aktivierten Verhalten  $\tau_R \propto e^{\Delta E/k_B T}$  mit einer Aktivierungsenergie  $\Delta E$  genügen (Arrhenius-Verhalten), sondern dass in dem meisten Fällen die Relaxationszeiten nahe  $T_g$  besonders stark ansteigen und sogar eine Divergenz bei einer Temperatur  $T_0 < T_g$  erwarten lassen (s. Abb. 2.1b), was eine temperaturabhängige Aktivierungsenergie  $\Delta E(T)$  impliziert. Dieses Verhalten wird meist durch die Vogel-Fulcher-Tammann-Relation

$$\tau(T) = \tau_0 e^{B/(T-T_0)}, \quad (2.2)$$

beschrieben, die eine Singularität bei der Vogel-Temperatur  $T_0 < T_g$  enthält.  $\tau_0$  bezeichnet die Relaxationszeit bei unendlich hoher Temperatur und  $B$  ist ein materialspezifischer Parameter.

---

Glasbildner, deren Relaxationszeiten wenig vom Arrhenius-Verhalten abweichen, werden als *stark* bezeichnet, ein Maß für die Abweichung vom Arrhenius-Verhalten ist die *Fragilität* [9, 10]

$$m = \left. \frac{d \lg \tau}{d(T_g/T)} \right|_{T_g},$$

die im Arrhenius Grenzfall  $m = 16$  beträgt und für einige Polymere Werte über 130 erreicht (z. B. Polystyrol: 139, Polymethylmethacrylat (PMMA): 145, Polyvinylchlorid (PVC): 191) [11].

Neben den nicht-exponentiellen Relaxationen und der Nicht-Arrhenius-Abhängigkeit der Zeitkonstanten, die das Verhalten von Glasbildnern im thermodynamischen Gleichgewicht charakterisieren, wird des Weiteren eine Nicht-Linearität der Relaxation beobachtet, die sich insbesondere in einer Abhängigkeit der Relaxationszeit von der thermischen Vorgeschichte äußert. Die Relaxation bei einer Temperatur  $T_1$  nahe  $T_g$  unterscheidet sich für die beiden Fälle, dass die Temperatur  $T_1$  von  $T < T_1$  oder von  $T > T_1$  kommend erreicht wurde, und ist abhängig von der *fiktiven Temperatur*, welche sich  $T_1$  mit der Zeit annähert [12]. Eine langsame Annäherung der fiktiven an die tatsächliche Temperatur nach einem Abkühlvorgang bezeichnet man als Alterungsprozess oder (physikalisches) *Ageing* (s. Abb. 2.1c). Diese Relaxation in Richtung eines Gleichgewichtszustandes ist von besonderer Relevanz für Polymere, da die Ageing-Zeit unter anderem dadurch bestimmt wird, wie weit unterhalb von  $T_g$  das Material benutzt wird, und da für Polymere die Glastemperaturen niedriger als für die meisten anorganischen Gläser sind.

Neben der strukturellen  $\alpha$ -Relaxation, die unterhalb von  $T_g$  sehr langsam und somit quasi unmessbar wird, existieren im Glas ( $T < T_g$ ) meist weitere, schnellere Relaxationsprozesse. Besonders zu erwähnen ist die thermisch aktivierte, langsame  $\beta$ -Relaxation, der sogenannte Johari-Goldstein-Prozess [13, 14], der sich bereits in der unterkühlten Flüssigkeit herausbildet, jedoch auch im Glas weit unterhalb von  $T_g$  messbar ist, da gegenüber der  $\alpha$ -Relaxation eine vergleichsweise schwache Temperaturabhängigkeit vorliegt. Johari und Goldstein bezeichneten diesen  $\beta$ -Prozess als intrinsische Eigenschaft von Gläsern und führten das Konzept der „Islands of Mobility“ ein, innerhalb derer einige Moleküle eine nicht-kooperative, eingeschränkte Reorientierungsbewegung durchführen. In diesen lokalen Regionen sind die Orientierungen der Moleküle durch sich selbst und durch deren Umgebung im Wesentlichen fixiert, wodurch nur solche Librationsbewegungen möglich sind. NMR-Studien [15, 16] widerlegen jedoch dieses Bild beweglicher Regionen in einer starren Matrix und zeigen, dass effektiv alle Moleküle am  $\beta$ -Prozess teilnehmen. Der intermolekulare Johari-Goldstein  $\beta$ -Prozess, der selbst bei starren Molekülen auftritt, kann leicht mit Sekundärrelaxationen intramolekularer Freiheitsgrade, z. B. Seitengruppenrotationen, verwechselt werden. Weiterhin existieren schnelle  $\beta$ -Prozesse im sub-Nanosekunden-Bereich, die im Rahmen der Modenkopplungstheorie beschrieben werden können [17, 18].

---

### 2.1.1 Heterogenitäten beim Glasübergang

---

Als dynamische Heterogenität bezeichnet man das gleichzeitige Vorkommen langsamer und schneller Teilchen in einer glasbildenden Flüssigkeit. Im Ensemble-Mittel ergibt sich aus dieser Verteilung von Relaxationszeiten ein gestreckter, nicht-exponentieller Verlauf der strukturellen Relaxation (s. Abb. 2.1d). Dieser Ansatz konnte durch den Einsatz zahlreicher experimenteller Techniken bestätigt werden, während damit einhergehend das homogene Szenario (s. o.) widerlegt wurde. Mit dynamisch selektiven Experimenten, wie NMR [19, 20], optischem Bleichen [21, 22] und nicht-resonantem spektralem Lochbrennen [23, 24] können Sub-Ensemble selektiert werden, durch deren geeignete Wahl schnelle und langsame Beiträge zur Ensemble-gemittelten Relaxationsfunktion separiert werden können. Eine weitere Möglichkeit zur Messung dynamischer Heterogenität ist die Solvations-Spektroskopie [25], die sensitiv ist auf die lokale Relaxation in der Nähe von Sondenmolekülen in der Solvationshülle.

Die Möglichkeit der Auswahl verschiedener Sub-Ensemble einer makroskopisch nicht-exponentiell relaxierenden Probe ist von wesentlicher Bedeutung, um die intrinsische Antwort eines glasbildenden Materials zu ergründen. Folgerichtig definiert man ein System als dynamisch heterogen, falls es möglich ist, durch Experimente oder Computer-Simulationen dynamisch unterscheidbare Sub-Ensemble zu selektieren [6].

In dynamisch heterogenen Systemen finden Austausch-Prozesse zwischen langsamen und schnellen Molekülen statt, bei denen die Moleküle ihre Relaxationszeiten ändern [19, 26]. Die Verteilung der Relaxationszeiten ist also keineswegs statisch, sondern fluktuiert mit einer charakteristischen Zeit  $\tau_{\text{het}} > \tau_{\alpha}$ , d. h., für lange Zeiten  $\tau \gg \tau_{\alpha}$  wird das System homogen. Im Bild dynamisch heterogener Systeme bezeichnet  $\tau_{\text{het}}$  die mittlere Lebensdauer einer bestimmten Verteilung. Bereits die ersten NMR-Experimente von Schmidt-Rohr und Spiess [19], die die Heterogenität als Ursache der nicht-exponentiellen Relaxation beweisen sollten, waren in der Lage, die Lebensdauer  $\tau_{\text{het}}$  der Verteilung abzuschätzen. Während die segmentelle Dynamik ihrer Probe (Poly-Vinyl-Acetat bei  $T = T_g + 20 \text{ K}$ ) auf der Zeitskala der  $\alpha$ -Relaxation nicht-ergodisch (heterogen) ist, wird diese für Zeiten  $\tau > 50\tau_{\alpha}$  fast vollständig ergodisch (homogen). Das Verhältnis  $\frac{\tau_{\text{het}}}{\tau_{\alpha}}$  zeigt eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit, die sich kurz über  $T_g$  abzeichnet, wie Wang und Ediger am Beispiel der Rotationsdynamik von Sondenmolekülen in einer Polystyrol-Schmelze zeigten [27]. Dies erklärt die starke Diskrepanz in den Werten für  $\tau_{\text{het}}$  bei verschiedenen Temperaturen  $T - T_g$ .

---

## 2.2 Dynamik binärer Glasbildner

---

Ein Großteil der Literatur widmet sich der Untersuchung der soeben beschriebenen Phänomene in reinen, einkomponentigen Glasbildnern (siehe z. B. die Übersichtsartikel von Dyre [1], Debenedetti et al. [28] und Sillescu [29]); jedoch gewinnen in letzter Zeit mehrkomponentige und vor allem binäre Glasbildner an Interesse und Bedeutung. Aufgrund ihrer technischen Relevanz und der reizvollen Vorstellung, für jede Anwendung ein auf den speziellen Bedarf

---

zugeschnittenes Polymer herstellen zu können, gehören Polymer-Mischungen<sup>3</sup> hier zu den am intensivsten untersuchten Systemen. Binäre Glasbildner bestehen aus zwei unterscheidbaren Spezies von Molekülen, die mischbar sind, und die in der Regel einen gemeinsamen Glasübergang aufweisen, welches traditionell als Kriterium für deren Mischbarkeit herangezogen wird [30]. Eine besondere Stellung nehmen hier die Block-Copolymeren ein, bei denen Sequenzen verschiedener Polymere chemisch verknüpft werden; in solchen einkomponentigen Systemen kommt es bei Entmischungstendenzen zwischen den verschiedenen Blöcken zur Ausbildung einer heterogenen Mikrostruktur (Mikrophasenseparation) [31].

Viele Eigenschaften einkomponentiger Glasbildner charakterisieren auch binäre Glasbildner, wie z. B. die nicht-Arrhenius-Abhängigkeit der strukturellen Relaxationszeiten und die nicht-exponentielle Relaxation, deren Relaxationszeitenverteilung im Vergleich zu reinen Glasbildnern in der Regel noch breiter wird. Das Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip ist hingegen im Allgemeinen nicht erfüllt (siehe z. B. [32]), was ein Indiz für die deutlich komplexere Dynamik in diesen Systemen darstellt. Zur Erklärung der genannten experimentellen Beobachtungen dienen häufig die sehr ausgeprägten dynamischen Heterogenitäten, die ein wesentliches Merkmal binärer Glasbildner sind. Jenseits der auch bei reinen Glasbildnern gegebenen Temperaturabhängigkeit wird die Dynamik zweikomponentiger Systeme wesentlich durch die Zusammensetzung und den Größenunterschied der beteiligten Moleküle bestimmt. Für eine Mischung kleiner und großer Moleküle kann es zu einer Entkopplung der Dynamik beider Komponenten kommen, indem die strukturellen Relaxationen beider Komponenten unterschiedlichen Temperaturabhängigkeiten folgen. In einigen Fällen konnte gar weit unterhalb der Glasübergangs der Mischung eine vollständige isotrope Reorientierung der kleineren Gast-Moleküle nachgewiesen werden [33–35].

---

### 2.2.1 Dynamische Asymmetrie – bimodale Relaxationen in mischenden Systemen

---

Tritt aufgrund eines signifikanten Größenunterschieds der Moleküle eine messbare Trennung der Zeitskalen auf, erhält man bimodale strukturelle Relaxationen. Dies kann sogar zwei Glasübergänge zufolge haben, die in kalorimetrischen Messungen unterschieden werden können. Dass dieser Befund keineswegs die Mischbarkeit des betrachteten binären Systems widerlegt, was der traditionellen Vorstellung widerstrebt, wurde 2006 von Lodge et al. gezeigt [36]. Demnach sind in einer Mischung zwei separate Glasübergänge zu erwarten, sofern sich die Glasübergangstemperaturen der jeweiligen Komponenten deutlich unterscheiden.<sup>4</sup> Man bezeichnet den Unterschied in den Glasübergangstemperaturen der beiden Komponenten als dynamische Asymmetrie  $\Delta T_g = T_{g2} - T_{g1}$ .

Bereits in den 1970er Jahren wurde über zwei Glasübergänge in mischbaren Polymer-Weichmacher-Systemen berichtet [37, 38] und in den vergangenen Jahren bestätigten zahl-

---

<sup>3</sup>Als Polymer-Mischung bezeichnet man die Mischung zweier Homopolymere.

<sup>4</sup>Hierbei ist zu beachten, dass bestimmte Substanzen (z. B. Tetrahydrofuran) erst in Mischung einen Glasübergang aufweisen und im reinen Zustand oder mit nur schwacher Beimischung einer weiteren Komponente unter Laborbedingungen kristallisieren.

---

reiche Studien das Auftreten zweier Glasübergänge in Polymer-Mischungen (Polymer-Blends) [36, 39–42], Polymerlösungen und Polymer-Weichmacher-Systemen [43–46]. Bei letzteren ist auffällig, dass es sich bei den untersuchten Systemen ausnahmslos um Polystyrol-Mischungen mit verschiedenen niedermolekularen organischen Substanzen handelt. Neben diesen experimentellen Befunden werden aber auch aus theoretischer Sicht zwei Glasübergänge für dynamisch stark asymmetrische Mischungen erwartet [47].

---

### 2.2.2 Konzentrationsfluktuationen und dynamische Heterogenitäten

---

Als molekularer Mechanismus, der den ausgeprägten dynamischen Heterogenitäten in binären Glasbildnern und den damit in Zusammenhang stehenden Effekten (verbreiterte nicht-exponentielle Relaxation, dynamische Entkopplung, zwei Glasübergänge) zugrunde liegt, werden häufig lokale Variationen der Konzentration diskutiert. Die lokale Konzentration beeinflusst die Relaxationszeit einer Komponente A in einer Mischung aus A und B sowie die spektrale Form der Relaxation im Vergleich zur Dynamik der reinen Komponente. Dies kann als eine Konsequenz sich aufgrund der Konzentration lokal unterscheidender Glasübergangstemperaturen angesehen werden. Der Ursprung dieser Konzentrationsfluktuationen wird jedoch kontrovers diskutiert und es entwickelten sich diverse Modelle, die sich im Wesentlichen in zwei Gruppen einteilen lassen. Thermodynamisch induzierte Gleichgewichtsfluktuationen der Konzentration einerseits und sogenannte Selbstkonzentrations-Effekte andererseits liefern vielversprechende Ansätze. Auch Kombinationen beider Konzepte wurden vorgestellt, wodurch klar wird, dass die Relevanz und der Anwendungsbereich bisher nicht ergründet ist. Eine entscheidende Rolle spielt das relevante Volumen, in dem diese Effekte betrachtet werden müssen, um die Mischungsdynamik quantitativ zu beschreiben. Beide Konzepte, deren Grundlagen und Limitierungen sowie das kooperative Volumen (Kapitel 2.2.3), werden später ausführlich diskutiert.

Eine vollkommen andere Sichtweise der Dynamik in binären Glasbildnern ergibt sich im Rahmen der Modenkopplungstheorie (*mode coupling theory*, MCT) des Glasübergangs. Die betrachteten binären Mischungen harter Kugeln, deren zwei Komponenten sich in der Größe unterscheiden, können als idealisiertes Modellsystem z. B. für Polymer-Weichmacher-Mischungen angesehen werden. Hierbei wird natürlich die Konnektivität von Polymeren vernachlässigt, was aber wiederum impliziert, dass diese, wenn die experimentellen Befunde in den MCT-Modellen reproduziert werden, für die charakteristischen Effekte primär gar nicht notwendig sein könnten. In diesen Modellen wird eine intrinsische dynamische Entkopplung kleiner und großer Teilchen erwartet, sofern der Größenunterschied<sup>5</sup> beider Komponenten groß genug ist [48–51], und die kleinen Teilchen behalten auch unterhalb des Glasübergangs der größeren eine signifikante Beweglichkeit, die sich in einer bis zu  $10^5$  größeren Diffusionskonstante äußert. Man kann daher die Dynamik der kleinen Komponente als Bewegung in einer starren porösen Matrix interpretieren. Innerhalb dieses räumlich beschränkten Gebietes findet ein soge-

---

<sup>5</sup>Für ein Größenverhältnis von 1:5 und eine Konzentration kleiner Teilchen von  $c = 0,9$  finden Bosse und Kaneko ein „poröses Glas“ bei einem mittleren Wert Packungsdichte von 0,525 [48].



nannter Lokalisierungs-Übergang der kleinen Teilchen statt. Dieser äußert sich darin, dass das mittlere Verschiebungsquadrat (*mean square displacement*, MSD) der Teilchen mit sinkender Temperatur oder unter Variation eines anderen Kontrollparameters eine subdiffusive Zeitabhängigkeit ( $\text{MSD} \propto t^\mu$  mit  $\mu(T) < 1$ ) zeigt und unterhalb einer charakteristischen Temperatur einen für lange Zeiten  $t$ -unabhängigen Wert annimmt, der für  $t \rightarrow \infty$  der Lokalisierungslänge entspricht. Dies konnte in Simulationen gezeigt werden [52]. Wenn auch nicht klar ist, inwieweit diese Ergebnisse auf reale molekulare Systeme zu übertragen sind, so ist dennoch zu erwarten, dass insbesondere in dynamisch stark asymmetrischen binären Mischungen eine Entkopplung der Komponentendynamik und intrinsische „Confinement“-Effekte durch räumliche Einschränkung der Beweglichkeit in bestimmten Temperaturbereichen auftreten [30]. Daher wurden kürzlich im Rahmen der MCT sogenannte „quenched-annealed systems“ betrachtet, die primär durch dynamische Entkopplung und räumlich eingeschränkte Bewegung charakterisiert sind, indem sich eine der beiden Teilchensorten (flüssige Komponente) in einer Matrix immobiler und ungeordneter Teilchen bewegen kann [53]. Die MCT prognostiziert in diesen Systemen Singularitäten höherer Ordnung, welche sich z. B. im Auftreten logarithmischer Zerfälle auswirken könnten, die in der Tat in Simulationen [54, 55] und Experimenten [35] gefunden wurden.

Im Folgenden werden die phänomenologischen Modelle thermisch aktivierter Konzentrationsfluktuationen und sogenannter Selbstkonzentrations-Effekte vorgestellt, die mit zu diskutierenden Einschränkungen Teilaspekte der Dynamik binärer Glasbildner beschreiben können. Vor dem Hintergrund moderner MCT-Ansätze ist jedoch immer zu beachten, dass die prägnanten Effekte in binären Systemen, insbesondere die dynamische Entkopplung, unter Umständen andere Ursachen als die häufig in diesem Zusammenhang genannten lokalen Konzentrationsfluktuationen haben könnten.

### **Thermisch aktivierte Konzentrationsfluktuationen**

Die erste Familie von Modellen betrachtet als Ursache verschiedener lokaler Umgebungen thermisch aktivierte Gleichgewichtsfluktuationen der Konzentration, die inhärent in allen binären Systemen auftreten. Dass die Verbreiterung der Relaxation, d. h. die spektrale Form, in binären Systemen verglichen mit den reinen Substanzen im Zusammenhang mit Konzentrationsfluktuationen steht, war bereits Gegenstand einiger Veröffentlichungen [56, 57], bevor Zetsche und Fischer [58] ihr Konzentrationsfluktuations-Modell vorstellten. Dieses beschrieb zum ersten mal quantitativ die verbreiterte Relaxation in einer Polymer-Mischung und basiert auf folgenden Annahmen:

1. Die Probe sei in gleich große Subvolumina  $V$  unterteilt, deren lokale Konzentration von der makroskopischen mittleren Konzentration  $\phi_0$  abweichen kann. Dabei sei die Wahrscheinlichkeit  $p_V(\phi)$ , in einem beliebigen Subvolumen innerhalb der Probe die Konzentration  $\phi$  zu finden, normalverteilt um  $\phi_0$ .
2. Die Verteilung lokaler Konzentrationen ist quasistationär, d. h., in der Nähe der Glasübergangstemperatur sind die entsprechenden Relaxationszeiten, also die Lebensdauer einer



bestimmten Konzentrationsverteilung, viel länger als die der strukturellen  $\alpha$ -Relaxation.

3. Die Glasübergangstemperaturen der Subvolumina  $T_{g_i}(\phi)$  sind gegeben durch die Relationen, die die Konzentrationsabhängigkeit des Glasübergangs in makroskopischen Mischungen beschreiben.
4. Innerhalb jedes Subvolumens der Mischung entspricht die spektrale Form der Relaxation einer Komponente der spektralen Form der reinen Substanz bei gleichem Abstand zum entsprechenden  $T_g$ . Diese Einschränkung gilt, sofern man selektiv die Dynamik einer Komponente misst, z. B. in der dielektrischen Spektroskopie durch einen signifikanten Unterschied in den permanenten molekularen Dipolstärken.

Durch Anwendung von Annahme 3 und einer Beziehung, die die Relaxationszeit als Funktion der Temperatur beschreibt (hier: Williams-Landel-Ferry-Gleichung<sup>6</sup>), wird zunächst eine Verteilung von Volumina mit verschiedenen Glasübergangstemperaturen  $p_V(T_g)$  und schließlich eine Verteilung von Relaxationszeiten  $p_V(\tau, T)$  abhängig von der Temperatur erhalten. Die Relaxation einer Komponente in der Mischung  $\Phi_M(t)$  ergibt sich dann aus der Summation über alle Relaxationen der Subvolumina  $\Phi_i(t/\tau_i)$  oder als Integral über die Relaxation der reinen Komponente  $\Phi_A(t/\tau)$  gewichtet mit der Verteilung der Relaxationszeiten in der Mischung:

$$\Phi_M(t) = \sum_i \Phi_i(t/\tau_i) = \int_0^\infty p_V(\tau) \Phi_A(t/\tau) d\tau$$

Dieses Modell kann mittels dreier Parameter an experimentelle Daten angepasst werden; zwei Parameter regeln Relaxationsstärke und -zeit, die Varianz der Konzentrationsfluktuationen  $\sigma^2 = \langle (\delta\phi)^2 \rangle$  charakterisiert die Breite der Verteilung  $p_V(\phi)$ .

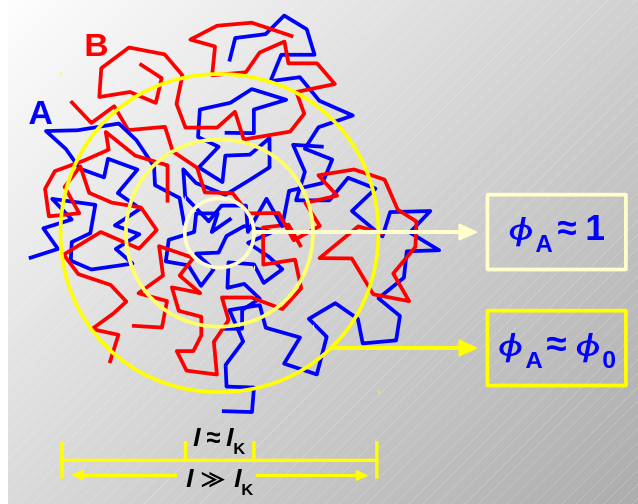
Durch die Analyse dielektrischer Verlustspektren diverser homogener Polymermischungen wurde gezeigt [58, 60], dass im Rahmen dieses Modells  $\langle (\delta\phi)^2 \rangle$  oberhalb von  $T_g$  stark mit der Temperatur ansteigt. Wird das relevante Volumenelement  $V$  einer typischen lokalen Konzentrationsvariation mit dem temperaturabhängigen kooperativen Volumen, innerhalb dessen kooperative Bewegung stattfindet, identifiziert und eine Temperaturabhängigkeit gemäß

$$V(\phi_0) \propto (T - T_0(\phi_0))^{-2} \quad (2.3)$$

angenommen [61, 62], mit der Vogel-Temperatur  $T_0$ , so ergibt sich aus dem Konzentrationsfluktuationsmodell eine Größe des kooperativen Volumens von  $r = V^{-3} \hat{=} 3 - 6$  nm etwa 20 bis 60 K oberhalb  $T_g$ . Es erscheint sinnvoll, die Temperaturabhängigkeit der Konzentrationsfluktuationen dem sich ändernden kooperativen Volumen zuzuschreiben, da etwa der Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter  $\chi(T)$  diese unter Annahme eines konstanten Volumens nicht erklären kann [58].

<sup>6</sup>Die Williams-Landel-Ferry-Gleichung  $\ln \frac{\tau(T)}{\tau(T_g)} = \frac{-c_1(T-T_g)}{c_2+T-T_g}$  ist äquivalent zur Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung Gl. (2.2). Zwischen den Parametern gelten dabei folgende Beziehungen:  $T_0 = T_g - c_2$  und  $B = \ln 10 c_1 c_2$  [59].

**Abbildung 2.2** Schematische Darstellung einer Polymermischung A+B nach [66]. Die Kreise kennzeichnen Regionen mit unterschiedlichen Durchmessern zentriert um ein Monomersegment der Komponente A. In sehr lokalen Umgebungen ist die Konzentration  $\phi_A$  aufgrund der Selbstkonzentration stark erhöht ( $\phi_A \approx 1$ ), bei wachsender Größe der betrachteten Umgebung nähert sich deren Konzentration schnell der makroskopischen Zusammensetzung  $\phi_0$  an.



### Selbstkonzentration

Lokale Variationen der Konzentration werden auch zur Erklärung der dynamischen Entkoppelung in binären Systemen herangezogen, wobei ein grundlegender Effekt die sogenannte Selbstkonzentration ist. In einer Mischung zweier Polymere A und B wird damit die Tendenz bezeichnet, dass in einer sehr lokalen Region zentriert um ein Monomersegment des Polymers A im Mittel immer eine erhöhte Konzentration von A-Monomeren im Vergleich zur makroskopischen Konzentration  $\phi_0$  zu finden ist, verursacht durch die chemische Konnektivität der Segmente. Um die segmentelle Komponentendynamik in binären Polymermischungen zu erklären, wurde diese Idee durch Chung et al. [63, 64] beschrieben und schließlich von Lodge und McLeish [65] weiterentwickelt. Letztere führen eine lokale effektive Konzentration ein

$$\phi_{\text{eff}} = \phi_s + (1 - \phi_s)\phi_0, \quad (2.4)$$

die ein typisches A-Monomer in einem gewissen, kleinen Volumen erfährt; dabei ist  $\phi_s$  die Selbstkonzentration, die einen charakteristischen Wert für jedes Polymer annimmt (z. B. Polystyrol: 0,27 und PMMA: 0,25 [65], s. auch Tab. 2.1). Die mittlere Konzentration in einem ausreichend großen<sup>7</sup> Volumen  $V$  entspreche aber wieder der makroskopischen Zusammensetzung  $\phi_0$ . Diese Betrachtung gilt analog für Polymer B. Die lokalen Variationen in der Konzentration seien daher eine alleinige Folge der Statistik der zufälligen Packung verknüpfter Objekte, und sollten in mischbaren Polymersystemen insbesondere auch nicht vom Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter  $\chi(T)$  beeinflusst werden.

Die lokale Glasübergangstemperatur variiert mit der Konzentration, sodass einer effektiven Konzentration auch ein effektives  $T_g$  entspricht:

$$T_g^{\text{eff}}(\phi) = T_g(\phi) |_{\phi=\phi_{\text{eff}}}.$$

Folgende Konsequenzen ergeben sich aus dem Modell von Lodge und McLeish:

<sup>7</sup>Das für Selbstkonzentrationseffekte relevante Volumen ist  $l_K^3$  mit der Kuhnlänge  $l_K$ ; siehe dazu Kapitel 2.2.3.

1. Sofern sich die kalorimetrische Glasübergangstemperatur aus dem Mittel über alle lokalen Volumina ergibt, sollten Glasstufen in einer DSC-Messkurve in der Mischung breiter sein als in den reinen Komponenten. Interpoliert man das Mischungs- $T_g$  gemäß der Fox-Gleichung aus den Komponenten- $T_g$ s, ergibt sich aus dem qualitativen Verlauf, dass die DSC-Glasstufe in einer Mischung mit einer Konzentration  $\phi < 0,5$  der Komponente mit dem niedrigeren  $T_g$  breiter sein sollte als bei einer Konzentration  $1 - \phi$ .
2. Die Differenz zwischen effektivem und kalorimetrischem  $T_g$  wird maximal im Fall eines einzelnen Tracer-Moleküls in einer fremden Schmelze.
3. Je größer der Wert der Selbstkonzentration  $\phi_s$ , desto eher ähnelt die Dynamik in der Mischung der der reinen Komponente.

Die Autoren sehen ihr Modell zumindest qualitativ in guter Übereinstimmung mit experimentellen Arbeiten zu zahlreichen Polymermischungen, bei denen Polystyrol oder PMMA in diversen Mischungen auftreten.

Der *intramolekulare* Beitrag zu den lokalen Variationen der Konzentration durch Selbstkonzentration, in begrifflicher Abgrenzung gegenüber dem *intermolekularen* Beitrag durch thermisch aktivierte Konzentrationsfluktuationen, erscheint, den Argumenten von Lodge und McLeish folgend, zumindest für Polymere nachvollziehbar. Allerdings wurde kürzlich berichtet, dass nicht vernachlässigbare Selbstkonzentrations-Effekte auch für niedermolekulare Glasbildner auftreten [67, 68]. Die Konnektivität von Polymeren sei daher nur *eine* Ursache der Selbstkonzentration, auch die lokale Natur des Glasübergangs an sich spiele eine entscheidende Rolle, sodass in einem Volumen, das relevant für die strukturelle Dynamik ist, die effektive Konzentration einer Komponente immer größer ist als im makroskopischen Mittel.

---

### 2.2.3 Das kooperative Volumen

---

Das kooperative Volumen bezeichnet die räumliche Ausdehnung einer Region, in der die Bewegungen der (Polymer-)Segmente oder Moleküle korreliert sind, in der also die Dynamik einer kleinsten strukturell beweglichen Einheit durch deren Umgebung bestimmt wird. Adam und Gibbs (AG) begründeten die Idee eines sich kooperativ rearrangierenden Volumens (*Cooperative rearranging region*, CRR) [69], definiert als die kleinste Region, deren Konfiguration sich ändern kann, ohne einen Einfluss auf die unmittelbare Umgebung zu haben. Eine CRR verfügt also mindestens über zwei zugängliche Konfigurationen und enthält eine bestimmte Anzahl  $z^*$  struktureller Basiseinheiten, die antiproportional zur Konfigurationsentropie  $S_c$  ist. Die Größe einer CRR (charakteristische Länge) ist somit gegeben durch

$$r_c = \alpha S_c^{-1/3} \quad (2.5)$$

mit einer Proportionalitätskonstante  $\alpha$  und nimmt aufgrund der amorphen Packung der Moleküle oder Segmente mit sinkender Temperatur zu, d. h., eine immer größer werdende Zahl von Molekülen bewegt sich kooperativ bis die Größe einer CRR schließlich bei einer Temperatur

---

$T_2$  divergiert, bei der  $S_c$  verschwindet. Als charakteristische Länge des Glasübergangs und damit als typische Größe einer CRR nahe  $T_g$  ergibt sich ein Wert von einigen nm [29, 70, und Referenzen darin].

Auch Fischer und Zetsche [58] benutzen in ihrem Konzentrationsfluktuationsmodell ein temperaturabhängiges kooperatives Volumen, welches – eingeführt von Donth – gemäß  $V \propto (T - T_0)^{-2}$  monoton mit fallender Temperatur anwächst und bei der Vogeltemperatur  $T_0$  divergiert.

Kumar et al. [71] erweitern die Idee des temperaturabhängigen kooperativen Volumens im Hinblick auf binäre Systeme, um der experimentellen Beobachtung Rechnung zu tragen, dass Mischungen mit einer starken dynamischen Asymmetrie  $\Delta T_g$  zwei separate Segmentrelaxationen zeigen. Nach Gl. (2.3) hängt das kooperative Volumen nur von der mittleren Konzentration  $\phi_0$  der Mischung und der Temperatur  $T$  ab, folglich detektiert ein dynamisches Experiment bei gegebenem  $\phi_0$  und  $T$  nur Konzentrationsfluktuationen einer bestimmten Größe  $V(\phi_0)$ . Jede lokale Region, deren Konzentration von  $\phi_0$  abweicht, hat aber ein eigenes  $T_g$  und damit – eine homogene Temperaturverteilung in der Probe vorausgesetzt – einen bestimmten Abstand  $T - T_g$ . Daher definiere jede lokale Konzentration ein lokales kooperatives Volumen. Es sei vernünftig, das kooperative Volumen über die relevante lokale Konzentration zu definieren, als es stattdessen auf einen globalen Wert zu fixieren. Eine dynamische Messmethode sei also nicht sensitiv auf eine konstante Längenskala, sondern auf eine solche, die mit der lokalen Zusammensetzung variiert.

Lokale Regionen, in denen die Komponente mit dem niedrigeren  $T_g$  konzentriert ist, sind mit kleineren kooperativen Volumina assoziiert und demzufolge sollten solche Konzentrationsfluktuationen mit einer im Vergleich zum Modell von Zetsche und Fischer erhöhten Wahrscheinlichkeit auftreten. In der Tat liefert das Kumar-Modell für dynamisch asymmetrische Mischungen eine Wahrscheinlichkeitsdichte lokaler Konzentrationsfluktuationen, die außer um die mittlere Mischungskonzentration  $\phi_0$  ein weiteres Maximum nahe  $\phi = 1$  aufweist, wobei letzteres Fluktuationen der fast reinen Komponente mit dem niedrigeren  $T_g$  entspricht [71]. Für Temperaturen zwischen den beiden Komponenten- $T_g$ s ist das kooperative Volumen, das mit der mittleren Konzentration assoziiert ist, unter Umständen viel zu groß ( $\approx 50$  nm), als dass entsprechende Fluktuationen wahrscheinlich sind; währenddessen ist das kooperative Volumen für  $\phi = 1$  ausreichend klein (einige nm), sodass solche Fluktuationen wahrscheinlich werden. Letztendlich kann dadurch, dass die schnellere Komponente in zwei unterschiedlichen Mikroumgebungen vorkommen kann, eine bimodale Relaxationszeitenverteilung modelliert werden.

Zur Beschreibung der dynamischen Heterogenität in binären Polymersystemen wenden sich Lodge und McLeish in ihrem Selbstkonzentrationsmodell [65] vom klassischen Bild einer bei tiefen Temperaturen divergierenden Längenskala ab. Sie führen zwei konstante Längen ein, die die Komponentendynamik bestimmen, und betrachten die jeweilige Kuhn-Länge als die relevante Größe für die segmentelle Dynamik in der Mischung. Die Kuhn-Länge  $l_K$  charakterisiert die Biegesteifigkeit einer Polymerkette [72], dabei haben unbeweglichere Ketten größere Werte von  $l_K$ . Kuhn-Längen einiger Polymere sind in Tab. 2.1 zusammengestellt. Die

**Tabelle 2.1** Auflistung einiger teils abgeschätzter Werte der Kuhn-Länge  $l_K$  und der Selbstkonzentration  $\phi_s$  für diverse Polymere. Zusammengestellt von Lodge et al. [65].

Polymer		$l_K/\text{\AA}$	$(T - T_g)/\text{K}$	$T_g/\text{K}$	$\phi_s$
PI	Polyisopren	6,8	85	213	0,45
PVME	Poly(Vinyl-Methyl-Ether)	10,9	55	248	0,25
PVE	Poly(Vinyl-Ether)	11,6	25	273	0,25
PS	Polystyrol	14,7	35	378	0,27
PMMA	Poly(Methyl-Methacrylat)	13,8	15	398	0,25
PPO	Polypropylenoxid	16,5	0	493	0,13

konformative Relaxation einer Kuhn-Länge könne mit der schnellsten Rouse-Mode identifiziert werden, und diese Relaxation werde durch die Konzentration von Monomeren innerhalb eines Volumens  $l_K^3$  beeinflusst [65]. Dieses Volumen werde jedoch nur schwach temperaturabhängig sein und im Gegensatz zum kooperativen Volumen von Donth [61] und Adam und Gibbs [69] nicht bei einer Temperatur  $T < T_g$  divergieren. Von den Autoren wird die Kuhn-Länge aber nicht als die fundamentale Länge des Glasübergangs gesehen. Ob die Kuhn-Länge aber tatsächlich, den Annahmen entsprechend, für die Beschreibung der segmentellen Dynamik geeignet ist, wird in der Original-Arbeit von Lodge und McLeish nicht kritisch hinterfragt und/oder experimentell belegt; mit eben dieser Fragestellung befassen sich Kant et al. [73] und zeigen für eine Mischung PI/PVE (vgl. Tab. 2.1), dass, während die Temperaturabhängigkeit der relevanten Längenskala für die Komponente mit dem niedrigeren  $T_g$  (PI) vernachlässigt werden kann, die langsamere Komponente einen steilen Zuwachs mit abnehmender Temperatur aufweist.

#### 2.2.4 Resümee - Welches Modell beschreibt was (nicht)

Zusammenfassend muss festgestellt werden, dass zahlreiche Modelle existieren, die gewisse Aspekte der heterogenen Dynamik in binären Glasbildnern (Polymer-Mischungen und Polymer-Weichmacher-Systemen) gut beschreiben, von denen aber keines umfassend die dynamischen Eigenschaften wiedergibt. Während das Konzentrationsfluktuationsmodell von Zetsche und Fischer [58] die Verbreiterung der Relaxationszeitenverteilung bei selektiver Untersuchung einer Komponente quantitativ erfasst, bleiben bimodale  $\alpha$ -Relaxationen unerklärbar. Letztere sind Ausgangspunkt und Anreiz für das Selbstkonzentrationsmodell von Lodge und McLeish [65], welches intrinsische Unterschiede der individuellen Dynamik einbezieht und erfolgreich die heterogene Dynamik in Polymermischungen beschreiben kann, in dem aber thermisch induzierte Konzentrationsfluktuationen, deren Auftreten in mehrkomponentigen System unbestritten ist, keine Rolle spielen. Als besonders schwerwiegendes Problem muss angesehen werden, dass sich die Verbreiterung von Relaxationsfunktionen aus diesem Modell nicht ergibt. Des Weiteren wurde gezeigt, dass die Selbstkonzentration, die als intrinsische Eigenschaft eines Polymers proklamiert wurde, offenbar vom Mischungspartner abhängt, wenn das Lodge-McLeish-Modell mit  $\phi_s$  als Fitparameter an verschiedene Datensätze angepasst wird.

---

Am Beispiel von Polyisopren konnte dieser Beweis von Lutz et al. [74] erbracht werden, wobei sich insbesondere ein Zusammenhang mit dem  $T_g$ -Kontrast in der Mischung herausstellte.

Die Vorstellungen von Kumar et al. [71] basieren im Wesentlichen auf dem Konzentrationsfluktuationsmodell, sie erweitern dies aber unter kritischer Diskussion des relevanten kooperativen Volumens, das eine zusätzliche Abhängigkeit von der lokalen Konzentration erhält. Aus den auf thermischen Konzentrationsfluktuationen basierenden Modellen ergeben sich jedoch Längenskalen in der Größenordnung von 10 nm oder mehr nahe der Glasübergangstemperatur [30, 60, 71, 75], die somit wesentlich größer sind als vom ursprünglichen Donth-Modell (einige nm) für einkomponentige Glasbildner erwartet. Ebenso verschwinden bei einer Mittelung über solch große Volumina alle Selbstkonzentrations-Effekte, die im Wesentlichen auf Skalen der Kuhn-Länge, d. h. für 1-2 nm (vergleiche Tab. 2.1), relevant sind [65]. Beide Modellfamilien haben in gewisser Weise komplementäre Ansätze, stimmen aber darin überein, dass die beschriebenen Effekte (thermische Konzentrationsfluktuationen und Selbstkonzentration) verschwinden, sobald das betrachtete Volumen nur groß genug wird. Zur Zeit existiert keine anerkannte Schlussfolgerung, ob - unabhängig von deren Größe - eine einzelne Länge (Modelle von Donth, Zetsche, Kumar) oder zwei unterschiedliche Längen (Modell von Lodge und McLeish) für die strukturelle Relaxation in binären Glasbildnern verantwortlich zeichnen.

Weitere Entwicklungen der existierenden Modelle ermöglichen vielleicht eine umfassende Beschreibung der beobachteten Mischungseffekte. Eine große Chance bietet sich auch in der Kombination verschiedener Ideen, wie die aktuelle Literatur zeigt:

- Sowohl aus der Arbeitsgruppe Colmenero [76] als auch von Kumar und Mitarbeitern [77, 78] existieren Arbeiten, in denen Modelle entwickelt werden, die sowohl Selbstkonzentrations-Effekte als auch thermische Konzentrationsfluktuationen berücksichtigen. Kumar et al. finden, dass thermische Konzentrationsfluktuationen dringend notwendig sind, um alle Aspekte der Mischungsdynamik, inklusive der Breite und Position der Relaxationszeitenverteilung, zu erfüllen. Sie leiten allerdings in ihren Berechnungen eine wesentlich schwächere Abnahme der mittleren quadratischen Konzentrationsfluktuationen  $\langle \delta\phi^2 \rangle$  mit der Größe des Korrelationsvolumens  $r$  ab: mit  $\langle \delta\phi^2 \rangle \propto r^{-1}$  (gegenüber  $\langle \delta\phi^2 \rangle \propto r^{-3}$  im Modell von Zetsche und Fischer) zeigen sie, dass Konzentrationsfluktuationen über Volumina in der Größenordnung der Kuhn-Länge  $l_K$  gut mit ihren Messungen diverser Polymermischungen ein Einklang zu bringen sind.

Leroy und Colmenero [76] gehen im Wesentlichen vom ursprünglichen Selbstkonzentrations-Modell mit einem festen Wert von  $\phi_s$  für jede Komponente aus und wählen explizit das für die segmentelle Dynamik relevante Volumen als  $l_K^3$ . Ferner führen sie thermisch induzierte Verteilungen von effektiven Konzentrationen (vgl. Gl. (2.4)) ein, die die lokalen Umgebungen für beide Komponenten separat definieren. Dass dieses einfache Modell mit dem einzigen Fitparameter  $\langle \delta\phi_{\text{eff}}^2 \rangle$  eine gute Beschreibung der Komponentendynamik in zwei exemplarisch betrachteten Polymermischungen liefert, deuten die Autoren als nachträgliche Bestätigung der Wahl der temperatur-unabhängigen relevanten Längenskala  $l_K$ .

- Um eine Kombination der erfolgreichen Ansätze von Lodge und McLeish sowie Adam und Gibbs bemühen sich Cangialosi et al. [47]. Zur Beschreibung der heterogenen Dynamik in athermalen Polymermischungen legen sie ihrem Modell das Selbstkonzentrations-Konzept zugrunde, erlauben aber ein Anwachsen der relevanten Längenskala mit sinkender Temperatur gemäß des Adam-Gibbs-Modells. Eine Temperaturabhängigkeit des relevanten Volumens im Lodge-McLeish-Modell wurde bereits von Kant et al. vorgeschlagen [73]. Cangialosi et al. erhalten eine Relation, die die Selbstkonzentration  $\phi_s$  mit dem kooperativen Volumen  $V = \frac{4}{3}\pi r_c^3$  und über Gl. (2.5) mit der Konfigurationsentropie  $S_c$  verknüpft:

$$\phi_s = \frac{3l_K l_p}{2\pi\alpha^2} S_c^{2/3} \quad \text{für } r_c < l_K \quad \text{und} \quad \phi_s = \frac{3l_p}{2\pi\alpha} S_c^{1/3} \quad \text{für } r_c > l_K$$

mit der Kuhn-Länge  $l_K$  und der Polymer-Packungsdichte  $l_p$ . Um Vorhersagen der Temperaturabhängigkeit der strukturellen Relaxationszeiten in der Mischung zu erlauben, bedienen sich die Autoren erneut dem Adam-Gibbs-Modell:

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{C}{TS_c}\right),$$

wobei für  $\tau_0$  der jeweilige Wert der reinen Komponente angenommen wird. Diverse Annahmen bezüglich der experimentellen Bestimmung und der Temperaturabhängigkeit der Konfigurations-Entropie  $S_c$  schwächen die Aussagen dieses Modells, obgleich eine gute Beschreibung der Komponentendynamik mit nur einem Fitparameter  $\alpha$  gelingt. Schwartz et al. erweitern den Anwendungsbereich dieses Modells auf konzentrierte Polymerlösungen [79].

---

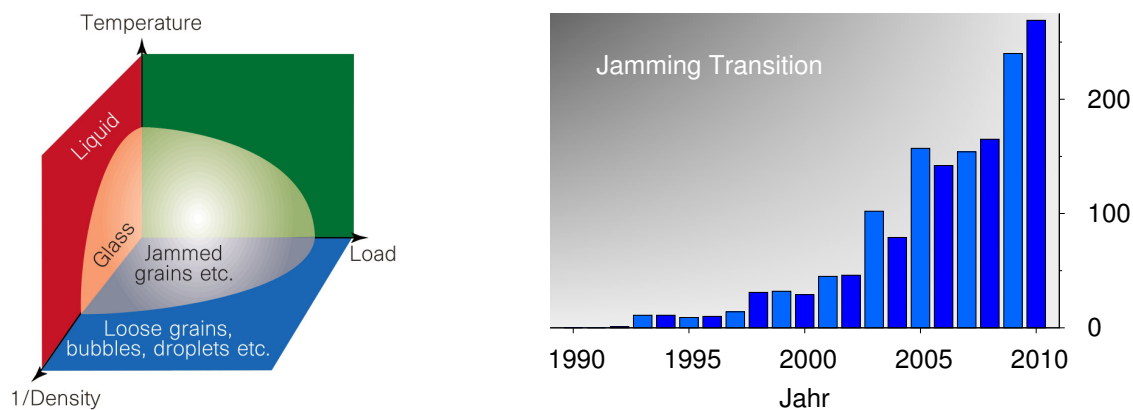
## 2.3 Jamming – Eine moderne Interpretation des Glasübergangs

---

Eine Vielzahl unterschiedlicher Systeme, dazu gehören granulare Materialien [80], kolloidale Suspensionen [81] und molekulare Glasbildner, zeigt einen nicht-Gleichgewichts-Übergang von einem flüssigen in einen festen Zustand, der allein durch das Erliegen der Dynamik charakterisiert ist; die interne Struktur ist in der flüssigen wie in der festen Phase ungeordnet und praktisch ununterscheidbar und zeigt keine Anzeichen eines Phasenübergangs im herkömmlichen Sinne. Im Rahmen eines universellen Konzepts, das als *Jamming* [82] bezeichnet wird, werden Gemeinsamkeiten dieser physikalischen Stoffklassen behandelt, die sich vor allem in der Größe ihrer kleinsten, strukturell beweglichen Einheiten unterscheiden. Das Ziel ist eine gemeinsame theoretische Grundlage.

Die Bedeutung dieses Themas wird deutlich, wenn man einen Blick auf die Entwicklung der Anzahl jener Veröffentlichungen wirft, die die Wortgruppe „Jamming Transition“ enthalten, siehe Abb. 2.3 (rechts). Seit dem wegweisenden Artikel von Liu und Nagel in 1998 [82] intensivierte sich das Interesse sichtlich; dieser Eindruck wird nochmals bestärkt durch eine Vielzahl von Artikeln in den meistzitierten Fachzeitschriften Nature® [80–87] und Science®





**Abbildung 2.3** (Links) Hypothetisches Jamming-Phasendiagramm von Liu und Nagel [82], das einen Übergang in ein Jamming-Regime in Abhängigkeit der Parameter Temperatur, inverser Dichte und einer äußeren Kraft (Load) skizziert. Dieses Bild markiert den Ausgangspunkt einer neuen Idee und wurde von einigen Autoren adaptiert [81, 91]. (Rechts) Histogramm der Anzahl der jährlichen Veröffentlichungen, die die Wortgruppe „Jamming Transition“ enthalten, seit 1990. Quelle: [www.scholar.google.com](http://www.scholar.google.com)

[88–90], die sich unmittelbar mit dem Jamming-Konzept befassen.

Eine Flüssigkeit niedriger Viskosität erreicht über Temperaturniedrigung einen festen glasigen Zustand; fließender Schaum oder ein granulares System (z. B. Sand) erstarrt, wenn man die äußere Kraft reduziert; und eine kolloidale Suspension verliert die Fähigkeit zu fließen, wenn man deren Dichte erhöht. In jedem der drei Fälle wird durch Variation eines anderen Kontrollparameters die feste amorphe Phase erreicht. Diese Beobachtung veranlasste Liu und Nagel [82] zu ihrem Jamming-Phasendiagramm, das in Abb. 2.3 (links) gezeigt wird. Jamming tritt demnach nur bei ausreichend hoher Dichte auf, und man kann die Jamming-Region verlassen, indem man die Temperatur erhöht oder eine äußere Kraft anlegt. In der Tat zeigte sich für ein Polymerglas, dass man alternativ zur einer Temperaturerhöhung auch durch makroskopische Deformation über eine externe Kraft eine deutliche Beschleunigung der molekularen Beweglichkeit in deformierten Regionen erreicht [89], obgleich beide Wege qualitative Unterschiede aufweisen. Auf die spektrale Form der strukturellen Relaxation, d. h. die zugrunde liegende Relaxationszeitenverteilung, haben Temperatur und Deformation unterschiedliche Einflüsse.

Granulare Systemen, insbesondere solche mit unterscheidbaren Teilchensorten (anhand von Farbe, Form, Größe etc.), verhalten sich athermal, d. h., der Mischungsprozess, der sich aus der Minimierung der freien Mischungsenthalpie ergibt, ist allein durch die Maximierung der Mischungsentropie bestimmt, und es gibt keinen energetischen Beitrag. Da thermische Energien  $k_B T_R$  ( $T_R$ : Raumtemperatur) für solche Systeme irrelevant sind, ist es sinnvoll, eine *effektive*, oder *granulare Temperatur* einzuführen, die als mittlere kinetische Energie der Teilchen definiert ist. Durch kontinuierliche Vibration oder mithilfe eines Luftstroms kann die granulare Temperatur erhöht, und damit – analog zum Glasübergang – ein Übergang aus der Jamming-Phase in den „flüssigen“ Zustand induziert werden.

Ein weiterer Hinweis auf das analoge Verhalten glasbildender Flüssigkeiten und granularer



Medien lieferte die Beobachtung dynamischer Heterogenitäten in einem gescherten granularen Material [92]. Heterogene Dynamik, charakteristisch für glasbildende Flüssigkeiten nahe  $T_g$  und eine Erklärung für nicht-exponentielle Relaxation (s. 2.1.1), konnte von den Autoren durch ein ausgeprägtes Maximum in der dynamischen Suszeptibilität  $\chi_4$  (siehe dazu Kapitel 4.6.2, S. 107) der selbst-intermediären Streufunktion experimentell nachgewiesen werden, wenn sich das System nahe des Jamming-Übergangs befindet. Auch für kolloidale unterkühlte Flüssigkeiten konnte eine zeitlich und räumlich inhomogene Dynamik nachgewiesen werden [93, 94].

Diverse Analogien zwischen molekularen Glasbildnern, Granulaten und kolloidalen Suspensionen legen die Idee nahe, alle Systeme in einem universellen Jamming-Konzept zu beschreiben. Weiterhin existieren aber Stimmen, die den Glas- und den Jamming-Übergang als separate Phänomene ansehen [95–97], und die sich gegen eine Vereinheitlichung aussprechen. Lechenault et al. beobachten bei einer horizontal vibrierenden, bidispersen granularen Monolage, dass oberhalb einer Dichte  $\phi_g$  („Glasdichte“), bei der die strukturelle Relaxationszeit die Beobachtungszeit überschreitet (Nicht-Ergodizität), noch lokale, topologische Umlagerungen stattfinden, die erst bei einer noch höheren Dichte  $\phi_J$  zum Erliegen kommen und das System mechanisch völlig starr werden lassen. Folglich unterscheiden die Autoren den „glass/jamming“-Übergang und den „rigidity/jamming“-Übergang. Ersterer wird dem klassischen Glasübergang zugeordnet und letzterer dem Jamming-Übergang granularer Systeme, welche jenseits dieses Übergangs externe Lasten aufnehmen können. Mari et al. unterscheiden im Modell harter Kugeln die Glas-Phase, die für endliche äußere Drücke auftreten kann, und die Jamming-Phase, welche ausschließlich bei einem unendlich großen äußeren Druck existiert, deren Dichte aber von der Kompressionsrate abhängt.

---

### 2.3.1 Gestaucht-exponentielle Relaxation

---

Ein häufig beobachtetes Phänomen in Systemen weicher Materie, die einen Jamming-Übergang zeigen, vor allem in kolloidalen Suspensionen, sind Relaxationen, deren Korrelation schneller als mit einer einfach-exponentiellen Debye-Relaxation zerfällt, sogenannte gestaucht-exponentielle Relaxationen („compressed exponential relaxation“). Die intermediäre Streufunktion kann in diesem Fall zumeist durch eine Kohlrausch-Williams-Watts-Funktion

$$\Phi(t) = e^{-(t/\tau)^{\beta_{\text{KWW}}}} \quad (2.6)$$

mit einem Exponenten  $\beta_{\text{KWW}} > 1$  beschrieben werden. Während gestreckt-exponentielle Relaxationen mit  $\beta_{\text{KWW}} < 1$  für die meisten glasbildenden Flüssigkeiten gefunden werden und mit einer Verteilung von Relaxationszeiten in der Probe erklärt werden können, sind Relaxationen mit  $\beta_{\text{KWW}} > 1$  a priori nicht physikalisch zu begründen, weil die entsprechende Relaxationszeitenverteilung  $G(\tau)$  in Gl. (2.1) negative Beiträge haben müsste.

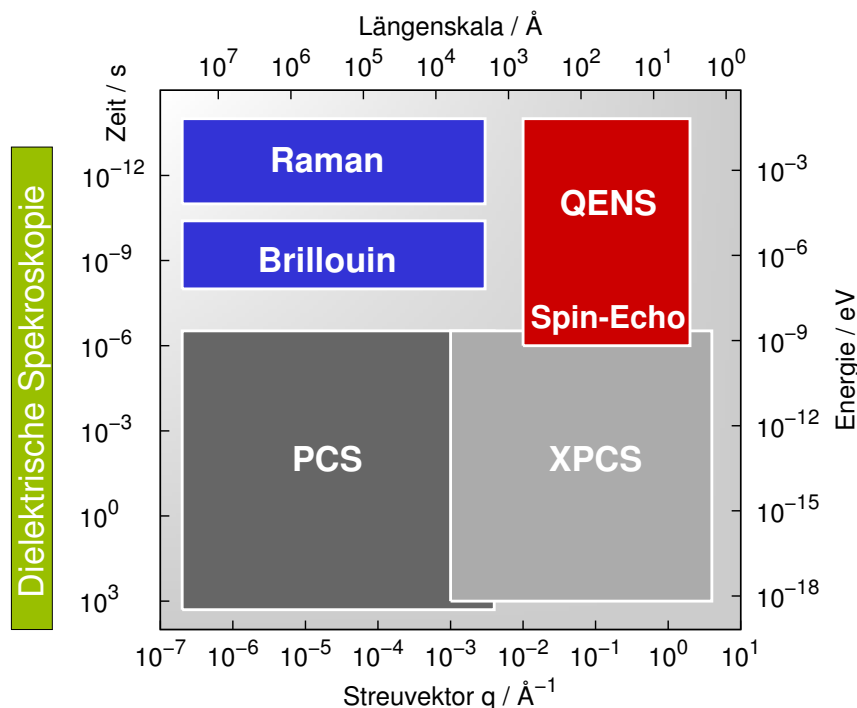
Die Dynamik kolloidaler Systeme, in denen unter bestimmten Voraussetzungen solche *compressed exponentials* gefunden werden, wird im einfachsten Fall durch die Brownsche Be-

wegung der Kolloide bestimmt und kann im thermodynamischen Gleichgewicht durch eine Viel-Teilchen-Diffusionsgleichung beschrieben werden, die als Smoluchowski-Gleichung bekannt ist [98]. Diese Relation beschreibt die zeitliche Entwicklung der räumlichen Konfiguration der Kolloide und basiert auf der Zeitskalentrennung der schnell fluktuierenden Matrixmoleküle und den langsamen Konfigurationsänderungen. Gestaut-exponentielle Relaxationen mit  $\beta_{\text{KWW}} > 1$  in Gl. (2.6) sind keine Lösungen der Smoluchowski-Gleichung, da die Gleichgewichts-Dynamik auf maximal exponentielle Relaxationen ( $\beta_{\text{KWW}} \leq 1$ ) beschränkt ist. Die Voraussetzungen zur Anwendbarkeit der Smoluchowski-Gleichung sind also im Fall gestaut-exponentieller Relaxationen nicht erfüllt, was einerseits darin begründet sein kann, dass sich das System nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befindet [99], oder andererseits, dass der Dynamik keine Brownsche Bewegung zugrunde liegt [100]. Ein Beispiel für anormale Diffusion sind sogenannte „Levy-Flights“, die den Transport in zahlreichen Systemen weicher Materie beschreiben [101] und auch gestaut exponentielle Relaxationen mit  $1 < \beta_{\text{KWW}} < 2$  erklären können [102, 103].

Diese Nicht-Gleichgewichts-Dynamik wurde in zahlreichen Systemen weicher Materie untersucht, wie z. B. kolloidale Suspensionen, kolloidale und Polymer-Gele, Schäume, sogenannte Schwammphasen und konzentrierte (Mikro-)Emulsionen [104–111], und es zeigte sich, dass mit gestaut exponentiellen Relaxationen häufig eine Antiproportionalität von Relaxationszeiten  $\tau$  und Streuvektor  $q$  einhergeht ( $\tau \propto q^{-1}$ ); für gewöhnliche Diffusion im thermodynamischen Gleichgewicht gilt hingegen  $\tau \propto q^{-2}$ . Die Streuvektorabhängigkeit  $\tau \propto q^{-1}$  wird häufig als „ballistisch“ bezeichnet, da diese eine charakteristische Geschwindigkeit  $v_0 = 1/q\tau$  impliziert und die Auffassung nahelegt, dass die Richtungen einiger aufeinanderfolgender Verschiebungen gleich bleiben, während diese bei Brownscher Bewegung unkorreliert sind [112].

### 3 Experimentelle Methoden und Datenanalyse

In diesem Kapitel werden die Grundlagen der experimentellen Methoden beschrieben, deren Messresultate später vorgestellt und diskutiert werden. Dabei soll nicht die grundlegende Theorie jeder einzelnen Methode wiedergegeben, sondern vielmehr auf den besonderen Stellenwert im Zusammenhang mit der Physik binärer Glasbildner eingegangen werden. Es werden Verknüpfungspunkte, Unterschiede und Gemeinsamkeiten der Methoden beleuchtet. Abb. 3.1 zeigt eine Zusammenstellung einiger Methoden und illustriert die jeweils zugänglichen Zeit bzw. Energieskalen und Streuvektoren.



**Abbildung 3.1** Einordnung der verwendeten sowie ergänzender experimenteller Methoden im Zeit/Energie-Streuvektor-Raum nach [113]. Photonenkorrelationsspektroskopie im sichtbaren Spektralbereich (PCS) und mit Röntgenstrahlung (XPCS); Quasielastische Neutronenstreuung (QENS) und Neutronen-Spin-Echo; Dielektrische Spektroskopie, sowie ergänzend Raman- und Brillouin-Spektroskopie.

---

### 3.1 Photonenkorrelationsspektroskopie

---

Die Photonenkorrelationsspektroskopie (engl.: *Photon Correlation Spectroscopy*, PCS) ist ein für die Untersuchung der Dynamik glasbildender Materialien geeignetes experimentelles Verfahren. Sie wird mit der Raman- und Brillouin-Spektroskopie unter dem Terminus „dynamische Lichtstreuung“ zusammengefasst. Die in Zusammenhang mit der molekularen Bewegung (Translation und Rotation) stehenden charakteristischen Zeiten können über ein Zeitintervall von zwölf Dekaden gemessen werden. Abhängig von der Güte des eingesetzten Photonen-Detektors und des Verfahrens zur Signalverarbeitung liegt die untere Grenze des Messbereiches bei etwa 10 ns bis 1  $\mu$ s, während die Dauer der Messung die obere Grenze bis hin zu einigen Stunden verschieben kann. Dieses große dynamische Fenster ermöglicht zum einen prinzipiell die Messung von Relaxationen, die sich über viele Dekaden in der Zeit erstrecken, und zum anderen die Verfolgung dieser Relaxationen zu sehr langen Zeiten ( $\approx 1000$  s), die in der Nähe des Glasübergangs eine wesentliche Rolle spielen.

Bei einem typischen PCS-Experiment wird eine zu untersuchende Probe mit kohärentem bzw. partial kohärentem Licht einer spezifischen Wellenlänge beleuchtet. Im sichtbaren Spektralbereich dient ein Laser (z. B. Helium-Neon oder Argon-Ionen) als Lichtquelle, wohingegen (teil-)kohärente Röntgenstrahlung nur mit Hilfe eines Synchrotrons erzeugt werden kann, und somit experimentell ungleich höhere Ansprüche stellt. Der klassischen Laser-PCS trat dank enormer Forschungs- und Entwicklungsarbeiten in den letzten 20 Jahren die Röntgen-PCS (X-ray PCS bzw. XPCS) ergänzend hinzu. Beide Methoden werden nach einer allgemeinen Einführung in die Korrelations-Spektroskopie<sup>1</sup> in den sich anschließenden Unterkapiteln beschrieben.

#### **Longitudinale und transversale Kohärenz**

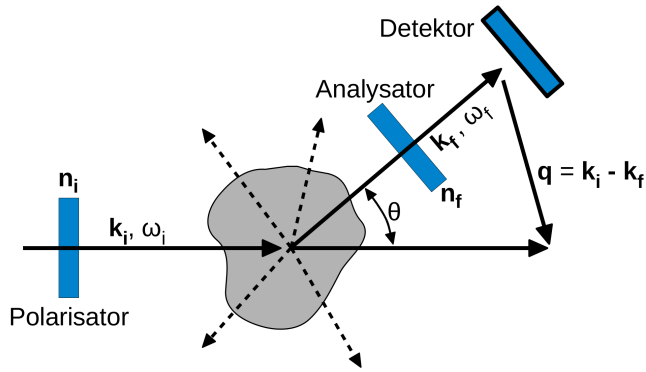
Das Prinzip der PCS basiert auf Interferenzeffekten. Daher ist ein möglichst hoher Grad an Kohärenz der Primärstrahlung notwendig. Kohärenz bezeichnet allgemein die Interferenzfähigkeit von Wellen und gibt an, über welche Entfernungen oder Zeiträume zwischen zwei Teilwellen eine feste Phasenbeziehung existiert. Die longitudinale Kohärenzlänge  $l_l$  ist über die Lichtgeschwindigkeit  $c$  mit der Kohärenzzeit<sup>2</sup>  $t_c = l_l/c$  verknüpft. Innerhalb der Kohärenzzeit laufen zwei Teilstrahlen einer Lichtquelle in der relativen Phase um weniger als  $2\pi$  auseinander.  $l_l$  und  $t_c$  hängen also unmittelbar mit der Monochromatizität der Strahlung zusammen und sind somit Eigenschaften der Quelle und des Monochromators. Stabile Laser erreichen longitudinale Kohärenzlängen von einigen Kilometern.

Eine weiteres Kohärenzkriterium ist die räumliche oder transversale Kohärenz, die selbst bei monochromatischem Licht verloren gehen kann, wenn die Ausbreitungsrichtungen der zeitlich kohärenten Wellenzüge zu verschieden sind. Je besser die räumliche Kohärenz, desto größer ist auch die Kohärenzfläche, die man als diejenige Fläche senkrecht zur Ausbreitungs-

---

<sup>1</sup>Die Einführung in die theoretischen Grundlagen der PCS folgt den bekannten Lehrbüchern [114, 115].

<sup>2</sup>Man kann die Kohärenzzeit auch als die inverse Linienbreite des entsprechenden Frequenzspektrums definieren.



**Abbildung 3.2** Geometrie eines Streuexperimentes: In  $\mathbf{n}_i$ -Richtung polarisiertes Licht mit der Wellenzahl  $\mathbf{k}_i$  und der Frequenz  $\omega_i$  wird von der Probe in alle Richtungen gestreut. Abhängig von der Wahl des Streuwinkels  $\theta$  und der Analysator-Stellung trifft ausschließlich Licht mit der Wellenzahl  $\mathbf{k}_f$  und der Polarisation  $\mathbf{n}_f$  am Detektor ein.  $\mathbf{q} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f$  ist der Streuvektor. Für elastische Streuung gilt  $q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta/2)$

richtung und in einem festen Abstand von einer ausgedehnten Lichtquelle bezeichnet, innerhalb derer alle ankommenden Wellen eine relative Phasendifferenz von weniger als  $2\pi$  haben. Innerhalb der Kohärenzfläche werden alle Wellen als partial kohärent bezeichnet. Das Produkt aus longitudinaler Kohärenzlänge und Kohärenzfläche ist das Kohärenzvolumen.

### Streuung elektromagnetischer Wellen an Materie

Den typischen Aufbau eines Streuexperimentes mit elektromagnetischer Strahlung skizziert Abb. 3.2. Der Detektor befindet sich in einem Winkel  $\theta$  zum transmittierten Strahl. Die Geometrie des einfallenden und des gestreuten Strahl definiert das Streuvolumen innerhalb der Probe und die Streuebene. Die als ebene Welle idealisierte einfallende Strahlung<sup>3</sup>

$$\mathbf{E}_i(\mathbf{r}, t) = \mathbf{n}_i E_0 e^{i(\mathbf{k}_i \mathbf{r} - \omega_i t)}$$

mit  $\mathbf{E}_i(\mathbf{r}, t)$  als elektrischem Feld am Ort  $\mathbf{r}$  zur Zeit  $t$ ,  $E_0$  der Amplitude,  $\mathbf{n}_i$  der Polarisation,  $\mathbf{k}_i$  dem Wellenvektor und  $\omega$  als Winkelfrequenz induziert eine oszillierende Polarisation  $\boldsymbol{\mu}(t) = \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{E}_i(t)$  der Probenmoleküle, mit dem Polarisierbarkeitstensor  $\boldsymbol{\alpha}$ . Diese dienen als sekundäre Lichtquelle, sie streuen das Licht. Die Streuung elektromagnetischer Strahlung an isotropen, homogenen Kugeln beliebiger Größe wird exakt im Rahmen der Lorenz-Mie-Theorie beschrieben [116]. Im Grenzfall der Streuung an kugelförmigen Teilchen, die einen im Vergleich zur Wellenlänge  $\lambda = \frac{2\pi}{|\mathbf{k}_i|}$  des gestreuten Lichts kleinen Durchmesser besitzen, folgt für den totalen Streuquerschnitt [117]

$$\sigma_{\text{rayleigh}} = \frac{8\pi}{3} \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m c^2} \right)^2 \frac{\omega^4}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2}. \quad (3.1)$$

Dabei ist  $e$  die Elementarladung,  $\epsilon_0$  die dielektrische Feldkonstante,  $m$  die Elektronenmasse und  $c$  die Lichtgeschwindigkeit. Weit unterhalb der Resonanzfrequenz  $\omega_0$  der die Dielektrizitätskonstante verursachenden, gebundenen Elektronen nimmt die sogenannte Rayleigh-Streuung mit  $\omega^4$  zu, wobei typische Resonanzfrequenzen im vakuumultraviolettem Spektralbereich (ca. 10 bis 190 nm) liegen.

<sup>3</sup>Die magnetische Komponente wird hier vernachlässigt.

Resonanzstreuung tritt auf, wenn die Frequenz  $\omega$  des einfallenden Lichts mit der Eigenfrequenz  $\omega_0$  übereinstimmt. Hierbei erhält man sehr große Streuquerschnitte. Bei Lichtfrequenzen  $\omega \gg \omega_0$  oder für die Streuung an freien Elektronen ( $\omega_0=0$  wegen fehlender Rückstellkräfte) erreicht man den Bereich der Thomson-Streuung. Formal ergibt sich der dann frequenzunabhängige Streuquerschnitt, wenn man in Gl. (3.1)  $\omega_0 = 0$  setzt:

$$\sigma_{th} = \frac{8\pi}{3} \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2} \right)^2 \quad (3.2)$$

Somit ist klar, welcher Mechanismus der Lichtstreuung den Messungen an molekularen Substanzen zugrunde liegt: Im sichtbaren Spektralbereich ist es Rayleigh-Streuung, während man sich bei Röntgen-Strahlung (XPCS) im Grenzfall der Thomson-Streuung befindet.

Bei Rayleigh- und Thomson-Streuung regt eine einfallende Welle Elektronen an und polarisiert damit Atome und Moleküle, welche instantan, d. h. mit fester Phasenbeziehung, eine Streuwelle gleicher Frequenz abstrahlen. Beide Streuprozesse sind folglich elastische und kohärente Vorgänge. Durch die sich in Bewegung befindlichen Atome findet eine geringe Variation der Frequenz aufgrund der Dopplereffektes statt, und durch die Geschwindigkeitsverteilung der Atome wird die spektrale Form des Primärstrahls aufgeweitet (Dopplerverbreiterung der Rayleigh-Linie). Diese quasielastischen Streubeiträge werden bei der Photonenkorrelationsspektroskopie nicht von der elastischen Streuung unterschieden und gleichermaßen korreliert. Neben der elastischen Komponente können im Spektrum des an der Probe gestreuten Lichts noch weitere Frequenzen beobachtet werden (Raman-Streuung<sup>4</sup>). Die Frequenzunterschiede gegenüber der Primärstrahlung entsprechen charakteristischen Anregungen z. B. von Rotations- Schwingungs- oder Phonon-Prozessen. Bei Verringerung der Frequenz spricht man von Stokes-Streuung, bei Erhöhung von Anti-Stokes-Streuung. Mit Hilfe von optischen Spektralapparaten (z. B. Fabry-Perot-Interferometer) kann man das Frequenzspektrum messen. Typische Raman-aktive Moden, bei denen sich die Polarisierbarkeit des Moleküls ändern muss, liegen in GHz-Bereich. Auf solchen Zeitskalen stattfindende Prozesse können mit der PCS nicht detektiert werden. Bezogen auf den Frequenzraum ist bei der PCS die Auflösung zu fein, d. h. der hier untersuchte Spektralbereich ist der innere Bereich der Rayleigh-Linie.

Das Streulicht am Ort des Detektors zur Zeit  $t$  ergibt sich aus der Superposition der elektrischen Felder aller im Streuvolumen befindlichen Moleküle und ist demzufolge abhängig von ihrer exakten Position. Hierbei ist zu beachten, dass eine perfekt periodische, homogene und bei den entsprechenden Wellenlängen optisch inaktive Probe sichtbares Licht nicht streut; erst lokale Störungen der Periodizität bzw. Fluktuationen der Dichte und Konzentration in Flüssigkeiten führen dazu, dass das Streulicht in einem bestimmten Raumwinkel nicht mehr vollständig destruktiv interferiert<sup>5</sup>. In diesem semimakroskopischen Bild ist Lichtstreuung al-

<sup>4</sup>In Abgrenzung zur Raman-Spektroskopie, die die inelastische Lichtstreuung an Molekülen und Atomen bezeichnet, umfasst die Brillouin-Spektroskopie die inelastische Streuung an Schallwellen in Festkörpern (akustische Phononen).

<sup>5</sup>Bei einem homogenen Festkörper geht man davon aus, dass zu jeder in eine beliebige Richtung gestreuten Elementarwelle eine andere mit einer entsprechenden Phasenverschiebung und Amplitude existiert, sodass alle Wellen, deren Ausbreitungsrichtung vom transmittierten Strahl abweicht, paarweise destruktiv interferieren.

so eine Folge lokaler Fluktuationen  $\delta\epsilon$  der dielektrischen Konstante  $\epsilon$  um deren Mittelwert  $\bar{\epsilon}$ :

$$\epsilon(\mathbf{r}, t) = \bar{\epsilon}\mathbf{1} + \delta\epsilon(\mathbf{r}, t).$$

Im Rahmen der klassischen Elektrodynamik kann mit den Maxwell-Gleichungen das gestreute elektrische Feld berechnet werden [114].

Wir das Streulicht auf einen Schirm projiziert<sup>6</sup>, zeigt sich ein sogenanntes *Speckle*-Muster, ein durch konstruktive und destruktive Interferenz entstehendes zweidimensionales Bild, das entsprechend der räumlichen Anordnung der streuenden Moleküle einer zeitlichen Fluktuation unterliegt. Das Prinzip der PCS beruht darauf, die Fluktuationen der Streu-Intensität zu messen. Dadurch wird unmittelbar klar, dass eine nicht zu große Detektorfläche gewählt werden darf, da bei Betrachtung zu vieler Speckle lediglich ein zeitlich konstanter Mittelwert gemessen wird. Idealerweise entspricht die sensitive Detektorfläche etwa der eines Speckles, wobei sich die Speckle-Größe

$$l_{\text{speckle}} = \frac{l \lambda}{V_0^{1/3}} \left| \frac{1}{\sin \theta} \right|$$

in einem Abstand  $l$  zum Streuvolumen  $V$  aus der einfallenden Wellenlänge  $\lambda$  und dem Streuwinkel  $\theta$  ergibt [118].

### Fluktuationen und Zeitkorrelationsfunktionen

Ist die Intensität der einfallenden Strahlung klein genug, um nur eine schwache Störung der im thermischen Gleichgewicht befindlichen Probe darzustellen, folgt eine lineare Antwort der Probe. Dieses Antwortsignal, die Streuintensität  $I$ , hängt von der Position und dem momentanen Bewegungszustand der Moleküle ab und fluktuiert bei einer hinreichend langen Messdauer  $T$  um einen zeitlichen Mittelwert

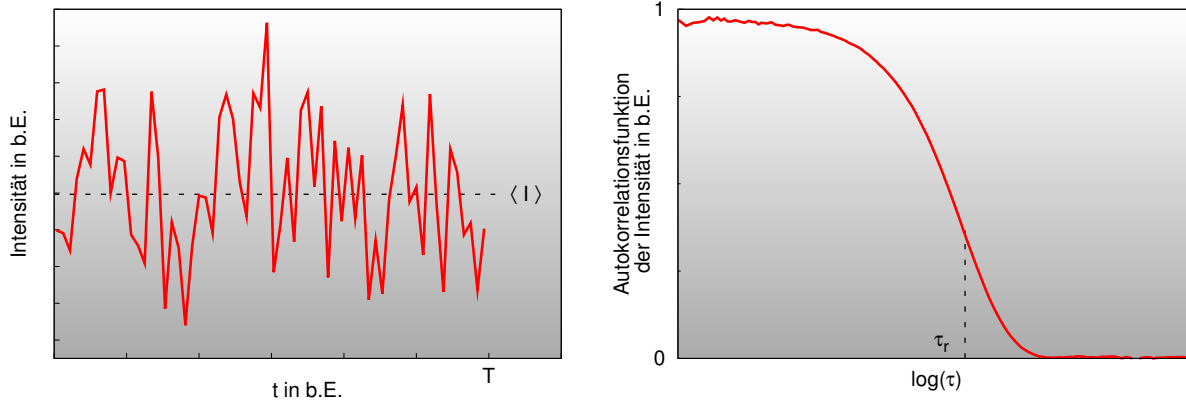
$$\langle I \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T I(t) dt,$$

der im ergodischen Fall unabhängig vom Startzeitpunkt der Messung ist und der im Rahmen der Ergodenhypothese dem Ensemble-Mittel entspricht. Ein Maß dafür, wie stark der Wert  $I(\tau)$  zu einer Zeit  $\tau$  mit dem Wert  $I(0)$  korreliert ist, ist die Autokorrelationsfunktion (AKF) der Größe  $I$

$$G_2(\tau) = \langle I(0)I(\tau) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T I(t)I(t + \tau) dt. \quad (3.3)$$

Im Grenzfall  $\tau = 0$  erreicht  $\langle I(0)I(\tau = 0) \rangle = \langle I(0)^2 \rangle$  ein Maximum, d. h., beide Argumente der AKF sind bestmöglich korreliert, sie sind identisch. Für alle Zeiten  $\tau > 0$  ist  $\langle I(0)I(\tau) \rangle$  und damit  $I(t)$  entweder eine Konstante oder zerfällt mit der Zeit bezüglich des Maximums bei  $\tau = 0$ . Solange  $\tau$  klein ist im Vergleich mit der charakteristischen Zeit der Fluktuationen von  $I$ , ist  $I(\tau)$  korreliert mit  $I(0)$ , d. h. der Wert von  $\langle I(0)I(\tau) \rangle$  liegt nahe bei  $\langle I(0)^2 \rangle$ . Für lange Zeiten

<sup>6</sup>Die Projektion auf einen Schirm gilt natürlich primär für sichtbares Licht; für Röntgen-Strahlung gilt dasselbe Prinzip.



**Abbildung 3.3** (Links) *Fluktuierende Streuintensität einer wässrigen Lösung von Polystyrol-Kugeln mit einem Radius von 100 nm bei einer Messzeit von 30 s.* (Rechts) *Normierte Autokorrelationsfunktion der Streuintensität. Bei der Relaxationszeit  $\tau_r$  ist die Korrelation auf  $\frac{1}{e}$  abgefallen.*

$\tau$  werden  $I(0)$  und  $I(\tau)$  vollständig unkorreliert, es gilt  $\lim_{\tau \rightarrow \infty} \langle I(0)I(\tau) \rangle = \langle I(0) \rangle \langle I(\tau) \rangle = \langle I \rangle^2$ , sodass die AKF im Laufe der Zeit von  $\langle I^2 \rangle$  auf  $\langle I \rangle^2$  abfällt. In vielen klassischen Lichtstreuexperimenten kann der Korrelationszerfall mit einer einfachen Exponentialfunktion beschrieben werden

$$\langle I(0)I(\tau) \rangle = \langle I \rangle^2 + [\langle I^2 \rangle - \langle I \rangle^2] e^{-\tau/\tau_r}$$

mit der Relaxationszeit  $\tau_r$ . Ein experimentelles Beispiel für die aus einer fluktuierenden Intensität berechnete AKF zeigt Abb. 3.3 anhand der Messung einer wässrigen Lösung von Polystyrol-Kugeln. Dabei ist die AKF gemäß

$$g_2(\tau) = \frac{G_2(\tau) - \langle I \rangle^2}{\langle I^2 \rangle} \quad (3.4)$$

normiert, was allgemein üblich ist, wenn eher die Form als der absolute Wert der AKF von Interesse ist [115].

Eine Korrelation zweier unterschiedlicher Größen  $I$  und  $J$  ist analog zu Gl. (3.3) durch sog. Kreuzkorrelationsfunktionen  $\langle I(0)J(\tau) \rangle$  bzw.  $\langle J(0)I(\tau) \rangle$  gegeben. Wird ein und dasselbe Signal mit Hilfe eines Signalteilers von zwei voneinander unabhängigen Detektoren gemessen und wird anschließend die Korrelationsfunktion aus beiden Signale  $I_1$  und  $I_2$  berechnet, erhält man die sog. Pseudo-Kreuzkorrelationsfunktion. Dieses Verfahren wird angewendet um bauartbedingte Fehler verwendeter Detektoren zu minimieren.<sup>7</sup>

### **Siegert-Relation, Multispeckle-Autokorrelation und Ensemble-Mittel**

Die experimentell zugängliche Größe, die Intensität, ermöglicht die Berechnung der Korrelationsfunktion  $G_2$  bzw.  $g_2$ . Physikalisch von Bedeutung ist jedoch die Korrelationsfunktion des

<sup>7</sup>Der Einfluss des sog. *Afterpulsing*-Effektes bei Avalanche-Photodioden (APD) kann auf diese Weise signifikant reduziert werden. Jedoch sind zwei baugleiche Detektoren notwendig.



---

elektrischen Feldes

$$G_1(\tau) = \langle E(0)E^*(\tau) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T E(t)E^*(t + \tau) dt, \quad (3.5)$$

mit dem komplex Konjugierten  $E^*$  des elektrischen Feldes, wobei auch hier im ergodischen Fall das Zeit- dem Ensemble-Mittel entspricht; analog zu Gl. (3.4) gilt in normierter Form

$$g_1(\tau) = \frac{G_1(\tau) - \langle E \rangle^2}{\langle I \rangle}. \quad (3.6)$$

Der Verlust der Phaseninformation bei der Messung von Intensitäten scheint bei der weiteren Auswertung ein unüberwindbares Hindernis darzustellen. Für den Fall einer Normalverteilung der Streuintensitäten sind die Phaseninformationen jedoch erhalten und die sogenannte Siegert-Relation [119] verknüpft die Intensitäts- mit der Feld-Autokorrelationsfunktion<sup>8</sup>:

$$g_2(\tau) = 1 + f |g_1(\tau)|^2. \quad (3.7)$$

Der Kohärenzfaktor  $f$  ( $0 < f < 1$ ) weicht bei realen Systemen und Messapparaturen vom theoretischen Wert  $f = 1$  für perfekt transversal kohärentes Licht ab. Gründe hierfür sind u.a. [121]:

1. die Detektion von statischem Streulicht, die bevorzugt bei kleinen Streuwinkeln auftritt.
2. inkohärenter Beitrag im Streulicht von der Probe.
3. eine zu große aktive Detektorfläche. Dies führt dazu, dass über mehrere Speckle gemittelt wird.  $f$  wird maximal wenn die Detektorfläche klein im Vergleich zur Specklegröße ist.
4. zu hohe Zählrate, die zu Sättigungseffekten des Detektors führt
5. die Nutzung von Multi-Moden-Fasern. In diesem Fall wird der maximal erreichbare Kohärenzfaktor durch die Anzahl der detektierten transversalen Moden dividiert [122]. Durch einen größeren Durchmesser des Kerns der Faser im Vergleich zur Single-Mode-Faser wird mehr Intensität eingekoppelt; allerdings geht dies auf Kosten der Amplitude der Intensitätsfluktuationen, da über eine große Fläche gemittelt wird. (Die relevante Fläche ist hier die Kohärenzfläche.)

Bei der dynamische Lichtstreuung und PCS werden in der Regel flüssige Proben untersucht, in denen die streuenden Teilchen (Kolloide oder Moleküle) durch das Medium diffundieren. In einer genügend langen Zeit durchläuft das System einen repräsentativen Anteil aller möglichen räumlichen Konfigurationen, d. h. des vollen Ensembles aller Konfigurationen.

---

<sup>8</sup>Die Siegert-Relation drückt eine 4-Teilchen-Korrelationsfunktion durch eine 2-Teilchen-Korrelationsfunktion aus und beschränkt damit die Information zu Lasten von 3- und 4-Teilchen-Korrelationen, die zumindest prinzipiell aus der Intensitäts-Korrelationsfunktion gewonnen werden können [120].

Die zeitabhängige Messung und Mittelung einer Größe im Laufe eines einzelnen Experimentes ist daher eine gute Abschätzung deren Ensemble-Mittelwertes. Ein solches Medium heißt ergodisch. Insbesondere entspricht die zeitlich gemittelte Autokorrelationsfunktion der Intensität in einem PCS-Experiment deren Ensemble-Mittel. Unter dieser Voraussetzung gilt die Siegert-Relation Gl. (3.7) zur Umrechnung der Intensitäts- in die Feld-AKF.

Glasbildende Materialien, deren Dynamik unterhalb einer gewissen Temperatur so langsam wird, dass innerhalb der Messdauer eines Experimentes nicht mehr ein wesentlicher Anteil aller räumlichen Konfigurationen durchlaufen wird, werden nicht-ergodisch und Gl. (3.7) wird ungültig. Die Streuzentren führen dann nur noch eine beschränkte Bewegung um eine feste mittlere Position aus [123]. Experimentelle Befunde zeigen, dass in binären Glasbildnern bestimmte Freiheitsgrade wie z. B. langsame Dichtefluktuationen eingefroren sein können und einen statischen Beitrag zur gestreuten Intensität liefern, während Freiheitsgrade, die Konzentrationsfluktuationen bewirken, noch aktiviert sind [124] (siehe auch Messungen in Kapitel 4.6). Um experimentell mit der PCS an nicht-ergodischen Systemen zu sinnvollen Ergebnissen zu kommen, werden zwei Strategien verfolgt: Zum einen kann die Siegert-Relation für nicht-ergodische Systeme erweitert werden, zum andern ist durch die sog. Multispeckle-Autokorrelation die direkte Messung eines Ensemble-Mittels möglich.

Eine verallgemeinerte Siegert-Relation für nicht-ergodische Systeme wurde von Pusey und van Megen angegeben [123], indem die aus einem konstanten Untergrund und einer normalverteilten Streuamplitude sich zusammensetzende Streuintensität als heterodynes Signal behandelt wird. Die hergeleitete Relation

$$g_2^{(t)}(\tau) = 1 + Y^2 ([g_1(\tau)]^2 - [g_1(\infty)]^2) + 2Y(1 - Y) [g_1(\tau) - g_1(\infty)] \quad \text{mit} \quad Y = \frac{\langle I \rangle_\varphi}{\langle I \rangle_t}$$

zwischen der zeitlich gemittelten Intensitäts-AKF  $g_2^{(t)}(\tau)$  und der Feld-AKF  $g_1(\tau)$  enthält das Ensemble-Mittel der Streuintensität  $\langle I \rangle_\varphi$ , das in einer zusätzlichen Messung an einer sich bewegenden Probe bestimmt werden muss. Das zeitliche Mittel der Streuintensität  $\langle I \rangle_t$  ist dagegen explizit abhängig von der räumlichen Konfiguration der Teilchen im Streuvolumen. Auf der Basis der Berechnungen von Pusey und van Megen zeigten Koch et al. [124] für den Fall teilweise eingefrorener Dichtefluktuationen, deren Relaxationszeit außerhalb des zugänglichen Zeitfensters liegt, dass die einfache Siegert-Relation Gl. (3.7) verwendet werden kann, falls das Interesse nur der Feld-AKF der fluktuierenden Intensität gilt und nicht absoluten Intensitäten, d. h. dem Strukturfaktor. Der Fehler durch diese Vereinfachung ist klein. Relaxationszeiten weichen maximal um einen Faktor 2 vom korrekten Wert ab, was auf logarithmischer Skala meist vernachlässigt werden kann. Auch Änderungen der Form der Relaxation, d. h. zum Beispiel Änderungen des Exponenten einer gestreckt exponentiellen Relaxation (KWW-Funktion), blieben klein. Diese Verfahren kommt jedoch in der vorliegenden Arbeit nicht zur Anwendung; eine stattdessen verwendete alternative Methode wird im folgenden eingeführt.

Eine elegante experimentelle Methode zur direkten Messung des Ensemble-Mittels der Intensitäts-AKF ist die Multispeckle-Autokorrelation, deren Einsatz seit Mitte der 1990er Jahre die PCS (sowohl mit Laser- als auch mit Röntgen-Licht) an nicht-ergodischen Systemen

revolutionierte. Bei dieser Methode wird ein gewöhnlicher sog. Punktdetektor durch einen Flächendetektor, z. B. eine CCD-Kamera, ersetzt. Dieser besteht aus einer Anordnung vieler einzelner, kleiner Detektoren. Wird dieser Flächendetektor bei einem großen Streuwinkel an die Stelle des Punktdetektors gesetzt [125, 126], und werden alle Pixel oder eine geeignete Auswahl von Pixeln als bei einem mittleren Streuvektor liegend betrachtet, kann eine enorme Verbesserung der statistischen Genauigkeit erreicht werden, indem zunächst für jeden Einzeldetektor die zeitgemittelte AKF berechnet und anschließend das Ensemble-Mittel gebildet wird. Insbesondere kann die sehr langsame Dynamik ( $\tau > 10^3$  s) in nicht-ergodischen Systemen mit der Multispeckle-Methode genauer und innerhalb einer kürzeren Messzeit gegenüber konventioneller PCS gemessen werden. Alternativ kann der 2d-Detektor in einer Kleinwinkel-Geometrie angeordnet werden (s. Abb. 3.4). Auf konzentrischen Kreisen um den Primärstrahl<sup>9</sup> unter dem vollen Azimutwinkel befinden sich dann Pixel, die ein und demselben Betrag des Streuvektors  $q$  entsprechen. Je nach gewünschter Präzision kann die radiale Ausdehnung der Kreise und damit die Anzahl der zu einem  $q$  beitragenden Pixel variiert werden. Korrelationsfunktionen zu verschiedenen Streuvektoren können hier simultan gemessen werden. Zunächst wird für jeden einzelnen Pixel die Streuintensität in einem bestimmten kleinsten Zeitintervall akkumuliert. Für alle zu einem  $q$  zusammengefassten Pixel wird dann die ensemble-gemittelte Intensitäts-Korrelationsfunktion berechnet und schließlich ein Zeit-Mittel durchgeführt:

$$g_2(q, \tau) = \frac{\langle \langle I_p(t) I_p(t + \tau) \rangle_\varphi \rangle_t}{\langle \langle I_p(t) \rangle_\varphi \rangle_t^2}.$$

In beiden Fällen stellt das Ensemble-Mittel  $\langle \dots \rangle_\varphi$ , welches in diesem Zusammenhang üblicherweise so bezeichnet wird, lediglich das Mittel über ein beschränktes Teil-Ensemble dar. In Kombination mit dem Zeit-Mittel liefert die Multispeckle-Methode jedoch eine Intensitäts-AKF, deren Umrechnung mittels Gl. (3.7) in die Feld-AKF legitim ist [126].

---

### 3.1.1 Laser-PCS

---

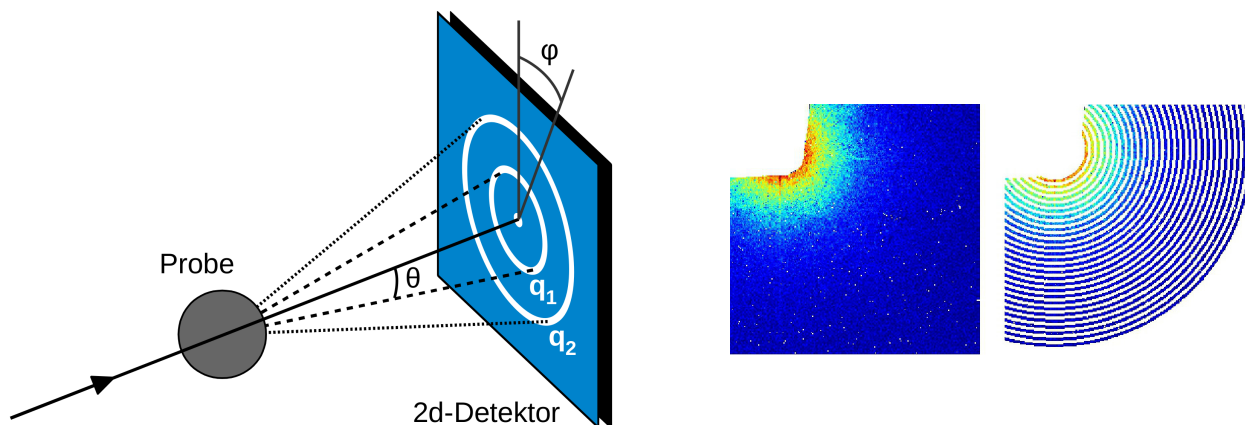
Bei der klassischen Photonenkorrelationsspektroskopie (auch dynamische oder quasielastische Lichtstreuung) dient ein Laser als Strahlungsquelle. Insbesondere Helium-Neon-Laser, deren Emissionswellenlänge bei 632 nm liegt, eignen sich aufgrund ihrer hohen Intensitätsstabilität für den Einsatz bei der PCS. Einhergehend mit der vergleichsweise großen Wellenlänge ist der zugängliche Betrag des Streuvektors

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

sehr gering und liegt im typischen Winkelbereich  $20^\circ \leq \theta \leq 160^\circ$  abhängig vom genauen Wert des Brechungsindex  $n$  bei etwa  $4 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$  bis  $2 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ .

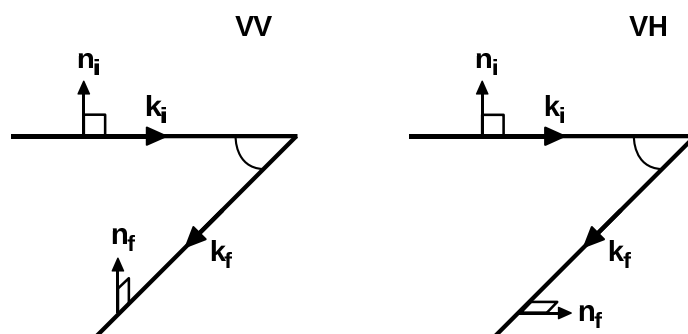
---

<sup>9</sup>Bei einer solchen Anordnung muss der Primärstrahl durch einen Strahlfänger gefangen werden.



**Abbildung 3.4** (Links) Streugeometrie bei der Multispeckle-Detektion. Der 2d-Detektor, z. B. eine CCD-Kamera, besteht aus einer Anordnung von kleinen lichtempfindlichen Pixeln. Alle Pixel unter einem bestimmten Streuwinkel  $\theta$  entsprechen für den vollen Azimutwinkel  $\varphi$  ein und demselben Betrag des Streuvektors  $q$ . (Rechts) Exemplarisches Streubild und Definition verschiedener Streuvektoren auf konzentrischen Kreisen. Der Primärstrahl oben links ist abgedeckt.

**Abbildung 3.5** Streugeometrie in der dynamischen Lichtstreuung. Bei vertikaler Polarisation des Primärstrahls kann anhängig von der Stellung des Analysators vertikal (VV) oder horizontal (VH) polarisiertes Streulicht detektiert werden. Für horizontal polarisiertes Primärlicht ergibt sich analog die HH- und die HV-Streugeometrie, welche hier aber nicht zur Anwendung kommt.



### Polarisation von Primär- und Sekundärstrahlung

Die Polarisation des einfallenden und des gestreuten Lichts spielt eine entscheidende Rolle. Zumeist wird das Primärlicht vertikal, d. h. senkrecht zur Streuebene, polarisiert, sodass, sofern sich im Streuvolumen nur optisch isotrope Moleküle befinden, auch das Streulicht vertikal polarisiert ist. Dieser Fall wird als VV-Streuung bzw. polarisierte Streuung bezeichnet. Im Gegensatz zu optisch isotropen Molekülen, die immer in Anregungsrichtung polarisiert werden, haben optisch anisotrope Moleküle eine Vorzugsrichtung für die Polarisation; Stärke und Richtung des induzierten molekularen Dipol sind abhängig von der Orientierung des Moleküls relativ zum einfallenden elektrischen Feld des Lichts, somit hat die gestreute Welle bei vertikaler Primär-Polarisation in der Regel eine horizontal polarisierte Feldkomponente. Dies bezeichnet man als VH-Streuung bzw. depolarisierte Streuung (s. Abb. 3.5). Da ein Molekül laufend eine Reorientierungsbewegung ausführt, fluktuieren bei vorhandener optischer Anisotropie Stärke und Richtung des induzierten Dipols und damit die abgestrahlte Intensität. Das Streulicht enthält also Informationen über die molekulare Reorientierung. Die gesamte Streuintensität durch diesen Mechanismus ist proportional zum Quadrat der effektiven mole-

---

kularen Anisotropie [127].

Ein zweiter Beitrag zur depolarisierten Lichtstreuung, der dominant für Flüssigkeiten wird, die aus Atomen oder optisch isotropen Molekülen bestehen, der aber auch einen schwachen Beitrag bei Vorhandensein optischer Anisotropie liefern kann, stammt von sog. Wechselwirkungsinduzierten Effekten. Dabei wird durch eine interatomare bzw. intermolekulare Wechselwirkung eine transiente optische Anisotropie induziert, die zur Depolarisierung des Streulichts führt. Im einfachsten Fall beeinflusst ein durch das äußere Feld induzierter Dipol durch sein Dipol-Feld die Polarisierung eines anderen Moleküls. Da die Richtung dieses „lokalen“ Dipol-Feldes in der Regel von der des äußeren Feldes abweicht, kann eine depolarisierte Streukomponente entstehen [127]. Diesen Effekt, der qualitativ das depolarisierte Lichtstreuungsspektrum optisch isotroper Moleküle beschreiben kann, bezeichnet man als Dipol-induzierte-Dipol-Wechselwirkung (DID). Für atomare Flüssigkeiten wurde gezeigt [128], dass ein Spektrum, welches aus dem DID-Streumechanismus resultiert, mit dem polarisierten Spektrum der Dichte-Fluktuationen in der Flüssigkeit in Verbindung steht. Weitere Experimente und Diskussionen sprechen dafür, dass auch die Reorientierung mit der Dynamik der Dichte-Fluktuationen eng verknüpft ist [129], bzw. zeigen, dass beide sogar identische Relaxationszeiten aufweisen [124]. Verallgemeinernd wird behauptet [130], dass verschiedene Korrelationsfunktionen  $g_\nu(\tau)$  zu einer Vielzahl schwacher, äußerer Störungen  $\nu$  zwar geringfügig von der Art der Störung abhängen, dass aber die entsprechenden mittleren Relaxationszeiten  $\tau_\nu(T)$  in unterkühlten Flüssigkeiten prinzipiell einen gemeinsamen schnellen Anstieg bei abnehmender Temperatur zeigen.

### **Homodyne und heterodyne Lichtstreuung**

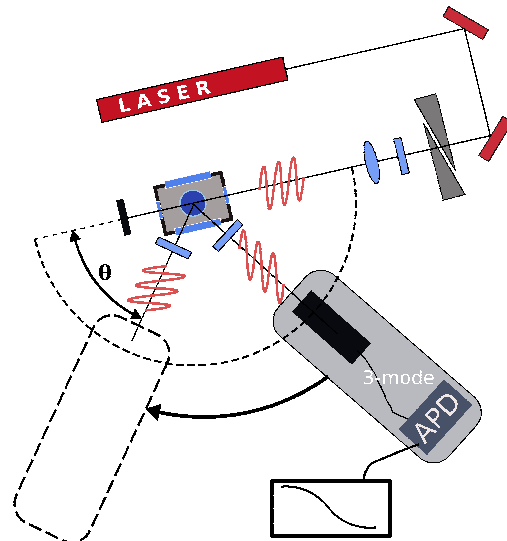
Im Anwendungsbereich der PCS werden zwei Messtechniken unterschieden, die als homodyn und heterodyn bezeichnet werden. Bei der homodynen Methode fällt auf den lichtsensitiven Detektor ausschließlich von der Probe gestreutes Licht, während im heterodynen Fall ein kleiner Anteil des ungestreuten Primärstrahls (ein sog. *lokaler Oszillator*) mit dem Streulicht am Detektor überlagert wird. Das Detektorsignal wird anschließend autokorreliert.

Grundsätzlich werden in beiden Methoden unterschiedliche Korrelationsfunktionen gemessen. Unter der Voraussetzung Gauß-verteilter Streuamplituden kann folgendes gezeigt werden [114]:

- Die Korrelationsfunktion, die mit der homodynen Methode gemessen wird, ist proportional zu  $G_2(\tau)$  in Gl. (3.3). Für multi-modale Korrelationsfunktionen, die bei Systemen auftreten, deren Korrelation stufenweise auf verschiedenen Zeitskalen über unterschiedliche Relaxationsprozesse zerfällt, treten wegen der quadratischen Abhängigkeit zwischen  $g_1$  und  $g_2$  in Gl. (3.7) zusätzliche Mischterme in  $g_2$  auf. Dies ist insbesondere bei der Anpassung von Modellfunktionen zu beachten.
- Die Korrelationsfunktion der heterodynen Messung

$$G_{het} = \langle I_{het}(0)I_{het}(0) \rangle \propto I_{LO}^2 + 2I_{LO}\text{Re } G_1(\tau)$$

**Abbildung 3.6** Schematische Darstellung des verwendeten Aufbaus zur dynamischen Lichtstreuung. Der Laserstrahl wird über zwei Spiegel, die der Justage dienen, umgelenkt, passiert eine Vorrichtung zur Intensitätsabschwächung, anschließend einen Glan-Laser-Polarisator (vertikale Orientierung) und eine achromatische Sammellinse. Die am Kaltfingerkryostaten befestigte Probe ist von zwei Paaren jeweils paralleler Quarz-Fenster umgeben, die den optischen Zugang ermöglichen. Der transmittierte Strahl wird gefangen, um Reflexionen zu vermeiden. Unter dem Streuwinkel  $\theta$  wird je nach Orientierung des Analysators vertikal oder horizontal polarisierte Streustrahlung von der Drei-Moden-Faser zum Detektor (APD) geleitet.



wird stark durch die eingekoppelte Intensität des lokalen Oszillators  $I_{LO}$  modifiziert. Die heterodyne Korrelationsfunktion  $\text{Re}G_1(\tau)$  ist proportional zur Feld-Autokorrelationsfunktion. Zusatzterme im Fall multi-modaler Korrelationszerfälle treten hier nicht auf. Auch wenn die heterodyne Methode nicht zur Anwendung kommen soll, ist es sinnvoll und notwendig, die Unterschiede zur homodynem Methode zu kennen, da sonst unerwünschte heterodyne Beiträge nicht erkannt werden können.

### 3.1.2 Lichtstreuung – Experimenteller Aufbau

Photonen Korrelationsspektroskopie im sichtbaren Spektralbereich wurde an einer Anlage durchgeführt, deren wesentliche Komponenten von der Firma ALV in Langen stammen, darunter ein Goniometer, ein 5000/E Hardware Korrelator und die Detektionseinheit. Als Lichtquelle dient ein Helium-Neon-Laser von Uniphase mit einer Leistung von 25 mW und einer Wellenlänge von  $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ . Eine Besonderheit dieses Aufbaus stellt der optische Kaltfinger-Kryostat dar, der im Vakuum eine Justage der Probe in die drei Raumdimensionen sowie eine Drehung um deren Längsachse erlaubt. Der bereits vorpolarisierte Laserstrahl passiert einen Glan-Laser-Polarisator mit einem Extinktionskoeffizienten von  $10^{-6}$  in vertikaler Orientierung und wird mittels einer achromatischen Linse auf die Probe fokussiert, um das für PCS erforderliche kleine Streuvolumen zu gewährleisten. Detektorseitig befindet sich ein Glan-Thompson-Polarisator, der entsprechend der gewünschten Geometrie vertikal oder horizontal polarisiertes Licht transmittiert, bevor eine Faseroptik die in einen definierten Raumwinkel einfallende Streustrahlung zum Detektor leitet. Bei der Faser handelt es sich um eine sogenannte optische Drei-Moden-Faser, welche auf Kosten der Kohärenz die dreifache Intensität im Vergleich zu einer konventionellen Ein-Moden-Faser einkoppelt. Der Kohärenzfaktor verringert sich von 1 auf einen Wert von maximal 0,33.

Abhängig von der Streukraft der Probe und der gewählten Streugeometrie (VV oder VH) wurden verschiedene Detektoren verwendet:



---

**Avalanche Photo Diode (APD):** Bei schwacher Streuung ( $< 10\text{ kHz}$ ), zumeist in depolarisierter Geometrie, wurde eine APD mit einer Dunkelzählrate von ca. 250 Hz verwendet, die eine hohe Quanteneffizienz bietet. Dadurch kann selbst bei schwacher Streuung eine ausreichend hohe Zählrate erreicht werden, jedoch zeigt sich bei Verwendung einer APD ein Anstieg der Intensitäts-Korrelationsfunktion bei kurzen Zeiten  $< 10\text{ }\mu\text{s}$ , verursacht durch das sog. „Afterpulsing“.<sup>10</sup>

**ALV Dual Photo Detection Unit:** Die ausreichend hohe Streuintensität der untersuchten Proben in polarisierter Geometrie erlaubte in der Regel die Verwendung einer „Dual Detection Unit“ (ALV/SO-SIPD), die in Kombination mit dem Korrelator die Möglichkeit zur Pseudo-Kreuzkorrelation bietet. Die über die Drei-Moden-Faser eingekoppelte Intensität wird mittels eines internen Strahlteilers auf zwei unabhängige Photomultiplier gesplittet, wodurch Afterpulsing vermieden wird und eine hohe Genauigkeit bei kürzesten Zeiten  $< 10\text{ }\mu\text{s}$  erreicht wird. Da die verwendeten Photomultiplier jedoch ihre höchste Quanteneffizienz im grünen Spektralbereich aufweisen, muss bei der Verwendung eines (roten) He-Ne-Lasers eine signifikante Reduktion der Zählrate in Kauf genommen werden.

**Zwei APDs:** In einer fortgeschrittenen Entwicklungsstufe der verwendeten Lichtstreuapparat wurde zeitweilig durch den Einsatz einer zweiten APD Pseudo-Kreuzkorrelation mit zwei Avalanche Photodioden möglich. Die in diesem Fall über eine Ein-Moden-Faser eingekoppelte Streustrahlung wird an einem externen Strahlteiler gesplittet. Die Vorteile der Pseudo-Kreuzkorrelation (Genauigkeit bei kurzen Zeiten und Reduktion des Afterpulsing-Effektes) werden hier mit der hohen Quanteneffizienz der APDs kombiniert.

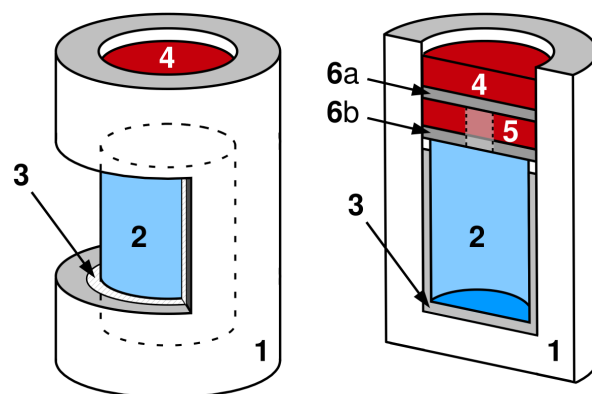
Die zum Einsatz kommende Probenzelle - eine Skizze wird in Abb. 3.7 gezeigt - ist eine Eigenentwicklung mit besonderen Vorteilen z. B. im Vergleich zu abgeschmolzenen Glaskapillaren: Ein an beiden Seiten offenes Quarzrohr (Länge 18 mm, Außendurchmesser 20 mm, Wandstärke 1,5 oder 2 mm), das die Probe beinhaltet, wird in einen Metallkörper eingespannt und mittels Teflondichtungen an den Stirnflächen vakuumdicht verschlossen. In radialer Dimension kompensiert eine etwa 1 mm dicke, flexible Schicht aus schwarzem Teflon (Einfärbung durch Graphit) thermische Spannungen<sup>11</sup>, die im relevanten Arbeitsbereich von  $90\text{ K} < T < 400\text{ K}$  auftreten. Um ungewollte Reflexionen in der Streuebene zu vermeiden, wurde dieses Inlay aus schwarzem Teflon gefertigt, dessen matt-schwarze Oberfläche stark absorbiert. Als positiver Nebeneffekt stellte sich heraus, dass der Wärmeleitkoeffizient durch die Graphit-Einlagerung gegenüber konventionellem weißen Teflon um einen Faktor drei bis

---

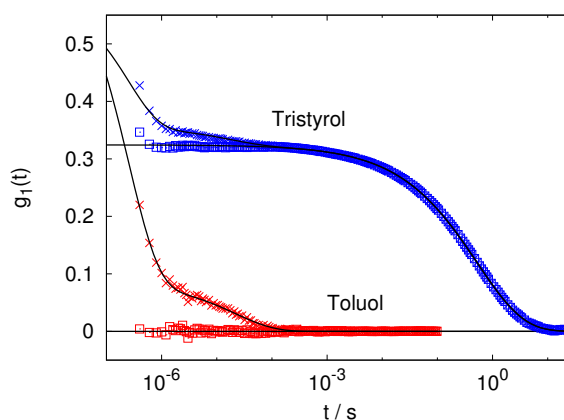
<sup>10</sup> Avalanche Photodioden bestehen aus einem in Sperrspannung gepolten pn-Halbleiterübergang, in dessen Verarmungszone einfallende Photonen Elektronen-Loch-Paare erzeugen, die ein lawinenartiges Ansteigen des Stromes in Sperrrichtung induzieren. Freigesetzte Ladungsträger können in der Sperrschicht gefangen und nach erneuter „Aktivierung“ der APD freigesetzt werden, was eine zweite Lawine zur Folge hat, die in einer charakteristischen Zeit nach der Photonen-induzierten Lawine stattfindet, und von dieser messtechnisch nicht zu unterscheiden ist. Dieser Effekt wird als „Afterpulsing“ bezeichnet und ist neben der intrinsischen Leitfähigkeit durch Rekombination thermisch aktivierte Elektronen-Loch-Paare die wesentliche Ursache für die Dunkelzählrate einer APD.

<sup>11</sup> Die Wärmeausdehnungskoeffizienten von Kupfer, Quarz und schwarzem Teflon betragen 1,65, 0,05 und  $11 \cdot 10^{-5}\text{ K}^{-1}$  bei  $20^\circ\text{C}$ .

**Abbildung 3.7** Probenzelle für die Lichtstreuung. In die aus einem Stück gefräste Basis (1) aus Kupfer wird ein Inlay aus schwarzem Teflon (3) eingepasst, das die beidseitig offene Quarzküvette (2) am Boden abdichtet und radiale thermische Spannungen zwischen Metall und Glas ausgleicht. Eine innere Schraube mit Loch (5) übt über eine Teflondichtung (6b) Druck auf die Küvette aus und dichtet diese an den Stirnflächen ab. Die äußere Schraube (4) mit Teflondichtung (6a) verschließt die Zelle nach dem Befüllen.



**Abbildung 3.8** Afterpulsing-Korrektur am Beispiel von Toluol (300 K) und Tristyrol (239 K). Die Kreuze zeigen die Rohdaten, die Quadrate die korrigierten Daten.



vier erhöht ist.

Um die Messung bei tiefen Temperaturen bis 77 K<sup>12</sup> zu ermöglichen, kommt ein Kaltfinger-Kryostat von Cryovac zum Einsatz. Da demzufolge auf die Verwendung eines Index-matching-Bades verzichtet werden musste, werden hohe Anforderungen an die optische Qualität der Glasküvette gestellt. Im Gegensatz zu ebenen Glasflächen ist es technisch unmöglich, runde Glasküvetten optisch zu entspiegeln, daher wurde der Durchmesser mit 20 mm ausreichend groß gewählt, sodass Reflexionen und optische Verzerrungen<sup>13</sup> weitgehend reduziert werden.

### Afterpulsing-Korrektur

Als Photonendetektor bei der dynamischen Lichtstreuung wurde bei den meisten Messungen eine Avalanche Photo Diode verwendet. Solche Detektoren zeigen bei kurzen Zeiten einen typischen Anstieg der Autokorrelation der Intensität, der auf dem sogenannten Afterpulsing (s. Fußnote auf Seite 35) beruht. Dabei handelt es sich um ein Artefakt, dessen Ausprägung von der Qualität des Detektors bestimmt wird. Da erst in einem späten Entwicklungsstadium dieser Arbeit Pseudo-Kreuzkorrelation an der verwendeten Anlage durchgeführt werden konnte,

<sup>12</sup>Der verwendete Kryostat ist auch für den Einsatz von flüssigem Helium als Kühlmittel konzipiert; hier wurde aber ausschließlich Stickstoff verwendet.

<sup>13</sup>Die Glasküvette kann hier als Zylinderlinse fungieren.



---

ist das Afterpulsing in fast allen Lichtstreu-Messungen vorhanden. Jedoch existiert ein von Zhao et al. [131] vorgeschlagenes Verfahren, das Afterpulsing zu korrigieren. Dazu wird bei einer Dunkelmessung oder einer Messung einer Substanz, deren Korrelationen im relevanten Zeitfenster bereits auf Null relaxiert sind (z. B. Toluol bei Raumtemperatur), eine adäquate Funktion angepasst, deren Subtraktion von den Messdaten dann zu einem glatten Verlauf führt. Zur Korrektur anderer Messdaten wird selbige Funktion mit einem Skalierungsfaktor bei Konstanz aller anderen Parameter zu einer entsprechenden Modellfunktion addiert und an die Messdaten inklusive Afterpulsing angepasst. Wie in Abb. 3.8 gezeigt, führt eine Subtraktion des Afterpulsing-Beitrages auch hier zu einem glatten Verlauf der Korrelationsfunktion. Der charakteristische zweistufige Anstieg, zeigt sich ebenso in der Dunkelmessung und beginnt bereits unterhalb von 0,1 ms, wobei die Ursache der langsameren Artefakts bisher nicht geklärt werden konnte. Sind in dem die Korrektur betreffenden Zeitfenster Sekundärrelaxationen vorhanden, führt dieses Verfahren eventuell nicht zu zufriedenstellenden Resultaten. In den vorliegenden Fällen, bei denen es sich um experimentell sehr anspruchsvolle Mischsysteme mit teils stark verbreiterten Relaxationen handelt, stellte sich diese Korrektur jedoch als hilfreich und sinnvoll heraus.

---

### 3.1.3 XPCS

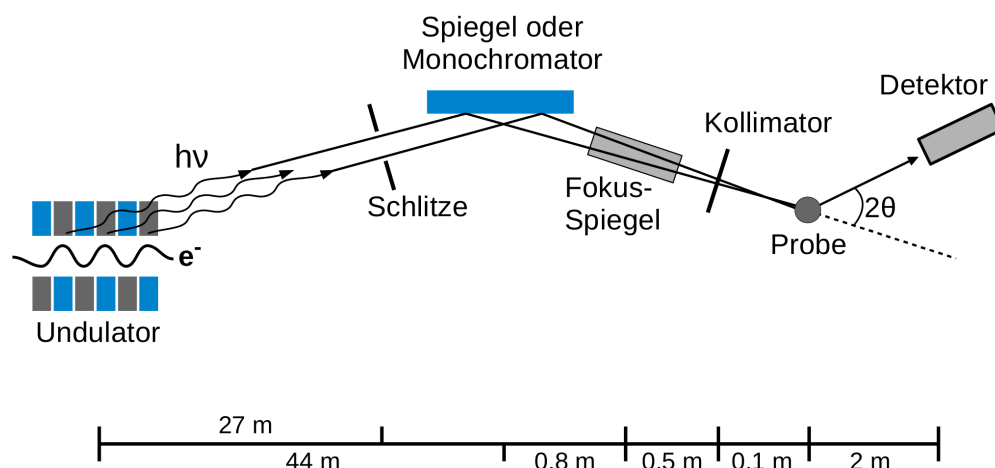
---

Eine der herausragenden Eigenschaften moderner Synchrotron Strahlungsquellen der dritten Generation ist die Fähigkeit, kohärente Röntgenstrahlung zu erzeugen, die um einige Größenordnungen intensiver ist als bei älteren Einrichtungen [113]. Kohärente Strahlung ist die Voraussetzung für Photonenkorrelationsspektroskopie. PCS mit Röntgenstrahlung (XPCS<sup>14</sup>) ist insofern reizvoll, als sich die Perspektive abzeichnet, Korrelationsspektroskopie mit atomarer Auflösung zu betreiben. In Ergänzung zur Laser-PCS bei langen Zeiten und großen Längenskalen sowie der Quasielastischen Neutronenstreuung bei sehr kurzen Zeiten und kleinen Längenskalen (vgl. Abb. 3.1) bietet XPCS eine einzigartige Möglichkeit zur Erforschung der molekularen Dynamik in der Nähe des Glasübergangs auf den relevanten kurzen Längenskalen. Typischerweise kann die Dynamik von  $10^{-6}$  s bis  $10^3$  s im Streuvektorbereich von  $10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$  bis hin zu einigen  $\text{\AA}^{-1}$  gemessen werden [113]. Die stärkste Einschränkung konventioneller Laser-PCS, das Auftreten von Mehrfachstreuung in optisch trüben Systemen, ist für XPCS nicht zutreffend [132]. Mehrfachstreuung macht die Bestimmung  $q$ -abhängiger Größen sehr schwierig, da das an einem bestimmten Punkt beobachtete Streulicht von verschiedenen Licht-Pfaden stammt.

Speicherring-basierte Synchrotronstrahlungsquellen sind chaotische Quellen, da die Emissionsprozesse der einzelnen relativistischen Elektronen voneinander unabhängig und spontan passieren. Für phasensensitive Streumethoden wie XPCS wird ein Strahlungsfeld mit voller räumlicher Kohärenz und einigen  $\mu\text{m}$  longitudinaler Kohärenz als ausreichend betrachtet [133]. Strahlung mit diesen Eigenschaften wurde durch die Entwicklung von Undulatoren zu-

---

<sup>14</sup>Gelegentlich werden anstelle von XPCS in der Literatur auch die Abkürzungen DXS (*Dynamic X-ray Scattering*) oder XIFS (*X-ray Intensity Fluctuation Spectroscopy*) verwendet.



**Abbildung 3.9** Schematischer Aufbau eines XPCS-Experiments am Beispiel der Beamline ID10A am ESRF (European Synchrotron Radiation Facility). Typische Abstände gemäß [134].

gänglich, welches Anordnungen von Permanentmagneten sind, die räumlich periodische Magnetfelder mit präzisen Phasenvariationen produzieren. Indem ein schmaler Strahl relativistischer Elektronen im Undulator mit dem periodischen Feld wechselwirkt, entsteht gerichtete Strahlung mit einer engen spektralen Verteilung. Abb. 3.9 zeigt schematisch den Strahlengang in einem Experiment mit kohärenten Röntgenstrahlen.

Als Maß der Güte einer beliebigen Strahlungsquelle dient die Brillanz

$$B = \frac{N_\gamma}{dt d\Omega dA (\Delta\lambda/\lambda)},$$

die Anzahl der Photonen  $N_\gamma$  innerhalb einer Bandbreite  $\Delta\lambda/\lambda$  (typischerweise  $10^{-3}$ ) pro Zeit  $t$ , normiert auf die aktive Fläche  $A$  der Quelle und die Strahldivergenz  $\Omega$ . Die Methode zur Herstellung teilkohärenter Röntgenstrahlen ist stark selektiv, d. h., durch Monochromatoren und Beschränkung des Strahls in beiden transversalen Dimensionen wird ein Teil des inkohärenten Strahls herausgefiltert, der schließlich interferenzfähig, also *per definitionem* (teil-)kohärent, ist [102]. Die Streuung mit kohärenter Röntgenstrahlung wird daher als sehr „brillanz-hungrig“ bezeichnet. Typische Kohärenzlängen sind  $1 \mu\text{m}$  in longitudinaler und bis zu  $150 \mu\text{m}$  in transversaler Richtung. Die erreichbare Bandbreite gut monochromatisierter Röntgenstrahlung liegt in der Größenordnung von  $\Delta\lambda/\lambda = 10^{-4}$ . Kleinere Bandbreiten und damit größere longitudinale Kohärenzlängen gehen immer auf Kosten des Photonenflusses. Die Brillanz als Eigenschaft der Quelle wird davon nicht beeinflusst.

### Die Beamline ID10A am ESRF

XPCS-Messungen im Rahmen dieser Arbeit wurden an der Beamline ID10A (siehe Abb. 3.9) an der europäischen Synchrotron-Strahlungsquelle (*European Synchrotron Radiation Facility*)

ty, ESRF) in Grenoble durchgeführt. Ein partial kohärenter 8 keV Röntgenstrahl ( $\lambda = 1,5 \text{ \AA}$ ) mit einem Querschnitt von  $10 \times 10 \text{ \mu m}^2$  und Kohärenzlängen von  $10 \text{ \mu m}$  (vertikal),  $4 \text{ \mu m}$  (horizontal) und  $\approx 1 \text{ \mu m}$  (longitudinal) trifft auf die Probe, die sich in einer SAXS-Umgebung mit einem Kaltfinger-Kryostaten befindet. Thermischer Kontakt zwischen Kaltfinger und Probe, die sich in einer abgeschmolzenen zylindrischen Borosilikat-Kapillare mit 1,5 mm Durchmesser befindet, wird mit dem Thermofett „Apiezon N“ gewährleistet. Für die Detektion der Streustrahlung wird ein MEDIPIX-Detektor verwendet, wobei es sich um eine zweidimensionale Anordnung von  $256 \times 256$  einzelphotonensensitiver Szintillationszähler handelt mit einer Größe von jeweils  $55 \times 55 \text{ \mu m}^2$  [135]. Die bedeutendsten Vorteile gegenüber CCD-Detektoren sind geringe Auslesezeiten von unter 1 ms und die verschwindende Dunkelzählrate. Für jede Messung werden 40.000 Einzelbilder mit einer Akkumulationszeit von je 1 ms aufgenommen und anschließend mit der Multispeckle-Methode ausgewertet, um Korrelationsfunktionen im erreichbaren Streuvektorbereich zu erhalten. Wie in Abb. 3.4 gezeigt werden in Kleinwinkel-Geometrie Korrelationsfunktionen für verschiedene Streuvektoren simultan gemessen mit einem gegenüber sogenannten Punktdetektoren enorm verbesserten Signal-Rausch-Verhältnis dank der hohen Dichte an Einzeldetektoren. Punktdetektoren, wie z. B. Avalanche Photo Dioden oder Photomultiplier, bieten stattdessen das deutlich größere Zeitfenster von etwa  $10^{-8}$  bis  $10^3 \text{ s}$ . Ein weiterer signifikanter Vorteil der Multispeckle-Detektion ist die Tatsache, dass selbst im nicht-ergodischen Regime, d. h. für Proben, die sich außerhalb des thermodynamischen Gleichgewichts befinden, verlässliche Korrelationsfunktionen gemessen werden können, da ein Mittel über die Korrelationsfunktionen verschiedener Einzeldetektoren desselben Streuvektors einem Ensemble-Mittel entspricht.

---

### 3.2 Neutronenstreuung

---

Die quasielastische Streuung niedrig energetischer Neutronen misst dynamische Vorgänge in kondensierter Materie auf ps- und ns-Zeitskala und ist in der Lage, diese räumlich in der Größenordnung atomarer Abstände aufzulösen. Entsprechend ihrer Energie  $k_B T$  werden Neutronen als heiß, thermisch oder kalt bezeichnet, wenn Ihre mittlere Energie einer Temperatur von  $T \approx 2000 \text{ K}$ ,  $T \approx 300 \text{ K}$  oder  $T \approx 25 \text{ K}$  entspricht [136]. Gemäß der *de Broglie* Beziehung

$$E = h\nu = \frac{h^2}{2m\lambda^2} = \frac{1}{2}mv^2, \quad (3.8)$$

welche Energie  $E$ , Frequenz  $\nu$ , Wellenlänge  $\lambda$  und Geschwindigkeit  $v$  verknüpft ( $h$ : Plancksches Wirkungsquantum,  $m = 1.675 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$ : Neutronenmasse), haben Neutronen gleichzeitig Energien im Bereich typischer Festkörperanregungen und Wellenlängen, die etwa atomaren Abständen entsprechen. Wegen der fehlenden elektrischen Ladung können Neutronen tief in Materie eindringen und streuen nur an dem als punktförmig anzunehmenden Atomkern.

**Tabelle 3.1** Kohärente und inkohärente Streuquerschnitte ausgewählter Isotope für niedrig-energetische Neutronen [137]. Angaben in barn ( $1 \text{ b} = 10^{-24} \text{ cm}^2$ ).

	$^1\text{H}$	$^2\text{D}$	C	O	V	Al
$\sigma_{\text{koh}}$ in b	1,76	5,597	5,554	4,235	0,018	1,495
$\sigma_{\text{ink}}$ in b	79,91	2,040	0,001	0,000	5,187	0,009

## Grundlagen der Neutronenstreuung

Die isotrope Streuung eines Neutrons aufgrund der kurzreichweitigen starken Wechselwirkung mit dem Atomkern wird durch einen einzigen Parameter, die komplexwertige Streulänge  $b$  beschrieben<sup>15</sup>.  $b$  variiert in unregelmäßiger Weise für verschiedene Kernzusammensetzungen, insbesondere auch zwischen unterschiedlichen Isotopen eines Elementes [137]. Das Neutron wechselwirkt aufgrund seines magnetischen Moments auch mit magnetischen Strukturen in Festkörpern; für die vorliegende Arbeit ist dies jedoch nicht relevant. Die über alle Isotope und Spin-Konfigurationen einer Probe gemittelte Streulänge wird als kohärente, deren Standardabweichung als inkohärente Streulänge bezeichnet:

$$b_{\text{koh}} = \langle b \rangle \quad (3.9)$$

$$b_{\text{ink}} = \sqrt{\langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2} \quad (3.10)$$

Die entsprechenden Streuquerschnitte für gebundene Teilchen (engl.: *bound cross section*) sind definiert als

$$\sigma_{\text{koh}} = 4\pi \langle b \rangle^2 = 4\pi b_{\text{koh}}^2 \quad (3.11)$$

$$\sigma_{\text{ink}} = 4\pi (\langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2) = 4\pi b_{\text{ink}}^2. \quad (3.12)$$

Deren Summe ergibt den totalen Streuquerschnitt  $\sigma = \sigma_{\text{koh}} + \sigma_{\text{ink}}$ . Unter Berücksichtigung der sich für die verschiedenen Spin-Konfigurationen ergebenden Streulängen erhält man die Streuquerschnitte in Tab. 3.1. Außergewöhnlich ist dabei der gegenüber anderen Elementen herausragende Isotopiekontrast des Wasserstoffs. Dieser ermöglicht bei wasserstoffreichen Proben durch gezielte Deuterierung einzelner Komponenten, dass diese in der inkohärenten Streuung im Vergleich zum protonierten Rest nahezu unsichtbar werden.

## Streifunktionen und doppelt differentieller Streuquerschnitt

Ein Strahl monochromatischer Neutronen mit der Energie  $E_0$  und dem Wellenvektor  $\mathbf{k}_0$  treffe auf eine Probe. Gestreute Neutronen werden nach ihrer Energie  $E = E_0 + \hbar\omega$  und der Richtung  $\Omega$  ihres Wellenvektors  $\mathbf{k}$  bzw. dem Impulsübertrag oder Streuvektor  $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$  analysiert. Die Geometrie des Streuexperiments entspricht in den Grundsätzen Abb. 3.2. Der doppelt differentielle Streuquerschnitt  $\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega}$  ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, dass ein Neutron

<sup>15</sup>Für  $\text{Re } b < 0$  ist die Wechselwirkung attraktiv, für  $\text{Re } b > 0$  repulsiv. Der Imaginärteil von  $b$  repräsentiert die Absorption.

mit einer Energie zwischen  $\hbar\omega$  und  $\hbar\omega + \hbar d\omega$  in dem Raumwinkelbereich  $d\Omega$  gestreut wird. Es gilt [136]

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega} = \frac{1}{2\pi} \frac{k}{k_0} \sum_{i,j} \langle b_i b_j \rangle \int \langle e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}_i(0)} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}_j(t)} \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (3.13)$$

mit dem Ortsvektor  $\mathbf{r}_i(t)$  des Streuers  $i$  zur Zeit  $t$ . Separiert man die Summe in Gl. (3.13) in zwei Teilsummen, die über verschiedene ( $i \neq j$ ) bzw. identische ( $i = j$ ) Teilchen laufen, so erhält man mit den Definitionen Gl. (3.11) und Gl. (3.12)

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega} = \frac{1}{4\pi N} \frac{k}{k_0} \left[ \sigma_{\text{koh}} S_{\text{koh}}(\mathbf{q}, \omega) + \sigma_{\text{ink}} S_{\text{ink}}(\mathbf{q}, \omega) \right]$$

mit den dynamischen Streufunktionen  $S_{\text{koh}}(\mathbf{q}, \omega)$  und  $S_{\text{ink}}(\mathbf{q}, \omega)$ . Diese sind über eine zeitliche Fourier-Transformation

$$S_{\text{koh}}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int I_{\text{koh}}(\mathbf{q}, t) e^{-i\omega t} dt \quad (3.14)$$

$$S_{\text{ink}}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int I_{\text{ink}}(\mathbf{q}, t) e^{-i\omega t} dt. \quad (3.15)$$

mit den intermediären Streufunktionen verknüpft:

$$I_{\text{koh}}(\mathbf{q}, t) = \frac{1}{N} \sum_{i,j} \langle e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}_i(0)} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}_j(t)} \rangle \quad (3.16)$$

$$I_{\text{ink}}(\mathbf{q}, t) = \frac{1}{N} \sum_{i=j} \langle e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}_i(0)} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}_j(t)} \rangle. \quad (3.17)$$

Die kohärente Streuung hängt ab von den Korrelationen zwischen Positionen desselben Teilchens zu verschiedenen Zeiten und von unterschiedlichen Teilchen zu verschiedenen Zeiten. Währenddessen hat die inkohärente Streuung ihren Ursprung nur in den Korrelationen der Positionen desselben Teilchens zu verschiedenen Zeiten. Die kohärente Streuung eines Systems mit einer Verteilung von Streulängen unter den Streuern entspricht der Streuung, die das selbe System verursachen würde, wenn alle Streulängen genau  $\langle b \rangle$  entsprächen. Die Inkohärente Streuung entsteht gerade durch Abweichungen der Streulänge vom Mittelwert.

Durch eine weitere Fourier-Transformation der intermediären Streufunktionen, Gl. (3.16) und Gl. (3.17), in räumlicher Dimension erhält man die Paar- und die Selbst-Korrelationsfunktion

$$G(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int I_{\text{koh}}(\mathbf{q}, t) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} d\mathbf{q}, \quad (3.18)$$

$$G_s(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int I_{\text{ink}}(\mathbf{q}, t) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} d\mathbf{q}. \quad (3.19)$$

Diese fundamentalen Ausdrücke können im klassischen Limit kleiner Energie- und Impuls-Überträge und unter Vernachlässigung der Tatsache, dass die Ortsoperatoren  $\mathbf{r}_i(0)$  und  $\mathbf{r}_j(t)$  in Gl. (3.16) und Gl. (3.17) für  $t \neq 0$  nicht kommutieren, physikalisch anschaulich interpretiert werden [137]. Befindet sich ein Teilchen zur Zeit  $t = 0$  im Ursprung, dann bezeichnet  $G(\mathbf{r}, t)$

---

die Wahrscheinlichkeit, ein beliebiges Teilchen zur Zeit  $t$  am Ort  $\mathbf{r}$  zu finden.  $G_s(\mathbf{r}, t)$  ist die Wahrscheinlichkeit, dass sich ein und das selbe Teilchen, das zur  $t = 0$  im Ursprung war, zur Zeit  $t$  am Ort  $\mathbf{r}$  befindet.

---

### 3.2.1 Quasielastische Streuung mit kalten Neutronen

---

Neutronenstreu-Experimente zur Charakterisierung dynamischer Prozesse in weicher Materie werden zumeist mit kalten Neutronen durchgeführt. Dies ist notwendig, um eine möglichst hohe Energie-Auflösung zu erhalten. Im Reaktor des Instituts Laue Langevin (ILL in Grenoble, Frankreich), wo die Experimente für diese Arbeit durchgeführt wurden, befindet sich die sog. Kalte Quelle, welche aus einem kugelförmigen Aluminium-Behälter gefüllt mit flüssigem Deuterium ( $T = 25\text{ K}$ ) besteht, in 70 cm Abstand zum Kernbrennelement. Die Neutronen werden hier stark abgebremst und haben gemäß Gl. (3.8) eine mittlere Wellenlänge von ca.  $3,5\text{ \AA}$  (Zentrum der Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung). Zu den Instrumenten gelangen die Neutronen über verlustarme Leiter, die aus evakuierten, innenseitig mit Nickel beschichteten, rechteckigen Glasröhren bestehen, deren Prinzip auf der Totalreflexion beruht. An den Instrumenten findet dann die Selektion einer definierten Wellenlänge sowie einer Ausbreitungsrichtung statt, damit nach dem Streuexperiment der Energie- und Impulsübertrag durch geeignete Detektoren bestimmt werden kann. In den folgenden Unterkapiteln werden die beiden in dieser Arbeit verwendeten Methoden beschrieben, die den Energie- und Impulsübertrag bei der quasielastischen Streuung kalter Neutronen auf sich ergänzenden Skalen messen: die Rückstreu- und die Flugzeitspektroskopie. Die beim Stoß der Neutronen auf den Atomkern übertragene Energie ist dabei relativ gering und die Neutronen stoßen näherungsweise elastisch, weshalb die Bezeichnung *quasielastische Streuung* üblich ist.

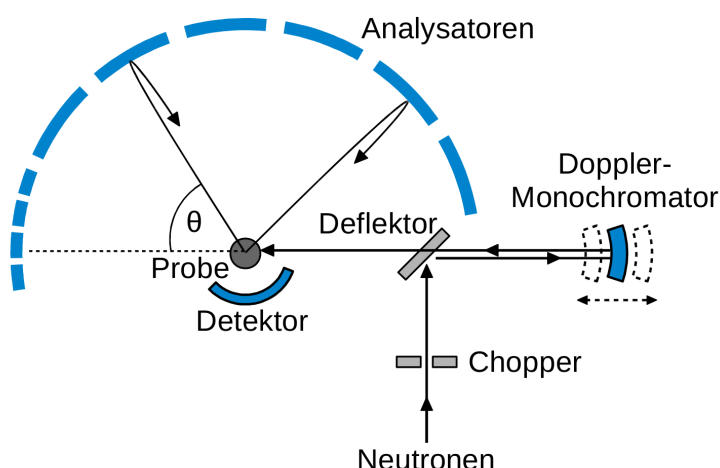
---

### 3.2.2 Rückstreu-Spektroskopie

---

Rückstreu-Spektrometer gehören zur Klasse der sog. „inversen Spektrometer“, die gemeinsam haben, dass die Energie der gestreuten und detektierten Teilchen (hier: Neutronen) innerhalb eines schmalen Energie-Bandes um einen bestimmten Wert liegt. Entsprechend wird die anfängliche Energie der Teilchen um diesen Wert herum variiert, indem die Wellenlänge der Neutronen, z. B. über einen sich periodisch bewegenden Monochromator-Kristall, dopplerverschoben wird. Neutronenrückstreu-Spektrometer sind geeignet zur Messung sehr kleiner Energieüberträge von einigen  $\mu\text{eV}$  mit einer Auflösung  $< 1\text{ }\mu\text{eV}$ . Das Prinzip eines Rückstreu-Spektrometers ist in Abb. 3.10 gezeigt. Die hohe Auflösung wird erreicht, indem beim Monochromator und bei den Analysator-Kristallen mit dem größtmöglichen Streuwinkel von  $90^\circ$  gearbeitet wird. Durch Bildung des totalen Differentials der Bragg Gleichung  $\lambda = 2d \sin \theta$  und Division der linken Seite durch  $\lambda$  und der rechten Seite durch  $2d \sin \theta$  erhält man einen Ausdruck für die Energieauflösung der gestreuten Strahlung

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{2\Delta\lambda}{\lambda} = 2 \cot \theta \Delta\theta + \frac{2\Delta d}{d},$$



**Abbildung 3.10** Schematische Darstellung der Funktionsweise eines Rückstreu-Spektrometers. Die Neutronen erfahren am sich bewegenden Monochromator eine Doppler-Verschiebung, werden an der Probe gestreut und vom Analysator bei erfüllter Bragg-Bedingung zum Detektor zurückgestreut.

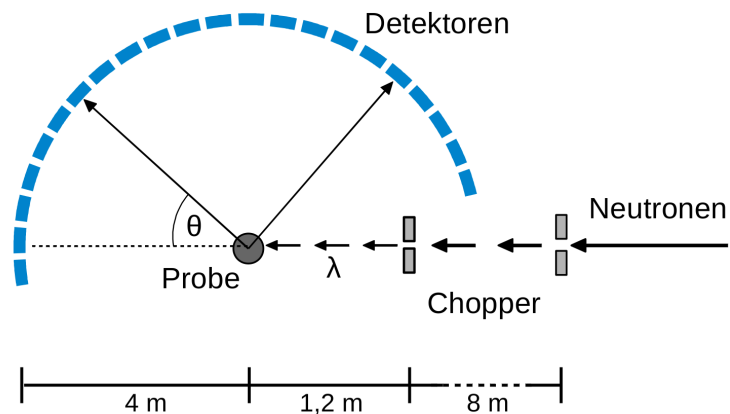
bei dem in Rückstreugeometrie, d. h. für  $\theta = 90^\circ$ , der  $\cot \theta$  Term verschwindet<sup>16</sup>. Der zweite Term auf der rechten Seite ist lediglich durch die Qualität der Kristalle bestimmt. Üblicherweise bestehen der Monochromator und die Analysatoren aus dem gleichen Kristall, wobei die beste Auflösung mit (111)-orientiertem Silizium erreicht wird. Nur solche Neutronen, die genau die aufgrund der Dopplerverschiebung erfahrene Energiedifferenz durch ein Streueignis in der Probe wieder abgeben bzw. zurückgewinnen, werden von den sphärisch um die Probe angeordneten Analysatoren zurück in den Detektor reflektiert. Ein Chopper unterbricht den Strahl zeitlich periodisch und ist mit der Elektronik synchronisiert, sodass zum einen von der Probe direkt in den Detektor gestreute Neutronen nicht gezählt werden und zum anderen über die sehr genau bekannte Flugstrecke vom Monochromator über Probe, Analysator zum Detektor der exakte Bewegungszustand des Monochromators zurückgerechnet werden kann. Jeder Bewegungszustand wird einem bestimmten Energie-Kanal zugeordnet.

Neben den quasi- bzw. inelastischen Messungen sind an Rückstreu-Spektrometern auch sog. „elastische Scans“ (*elastic fixed-window scans*) möglich. Diese bieten einen Überblick über die Molekulardynamik der Probe als Funktion der Temperatur. Während dieser Messungen bewegt sich der Doppler-Monochromator nicht und es werden folglich ausschließlich im Rahmen der Energieauflösung elastisch gestreute Neutronen gezählt. Bei sehr tiefen Temperaturen  $\leq 2$  K werden praktisch alle Neutronen elastisch gestreut. Mit steigender Temperatur werden dynamische Prozesse aktiviert und die elastische Intensität nimmt ab, sobald die charakteristische Energie die apparative Auflösung übersteigt bzw. die charakteristische Relaxationszeit kürzer als die zeitliche Auslösung wird. Eine Energieauflösung des Rückstreu-Spektrometers IN16 am ILL von etwa  $1 \mu\text{eV}$  entspricht einer zeitlichen Auslösung von  $\frac{h}{1 \mu\text{eV}} \approx 4$  ns. Abhängig von der Anzahl der aktivierten dynamischen Prozesse zeigt ein elastischer Temperaturscan ein mehrstufiges Absinken der elastisch inkohärent gestreuten Intensität, wobei die Stufenbreite von der Relaxationszeitenverteilung der jeweiligen Relaxation bestimmt wird.

<sup>16</sup>  $\Delta\theta$  enthält die Strahldivergenz sowie die Abweichung von der idealen Rückstreugeometrie.



**Abbildung 3.11** Schematische Darstellung der Funktionsweise eines Flugzeit-Spektrometers am Beispiel des Multichopper-Instruments IN5 am Institut Laue-Langevin. Die Neutronen-Wellenlänge wird durch den Phasenwinkel der beider Chopper definiert. Die gestreuten Neutronen werden von  $^3\text{He}$ -Detektoren innerhalb eines großen Winkelbereiches als Funktion ihrer Ankunftszeit detektiert. Zur möglichst exakten Definition der einfallenden Wellenlänge  $\lambda$  sind weitere Chopper notwendig.



### Das Rückstreu-spektrometer IN16: Eigenschaften und Datenkorrektur

Das hochauflösende Neutronen-Rückstreu-spektrometer IN16 befindet sich am kalten Neutronen Leiter H53 des 56 MW Forschungsreaktors des ILL und erreicht durch ideale Rückstreu-geometrie an Si(111)-Kristallen eine Auflösung von bis zu  $0,3 \mu\text{eV}$  bei einem Energieübertrag von  $\pm 15 \mu\text{eV}$ . Die Energie der Neutronen beträgt  $2,08 \text{ meV}$  ( $\lambda = 6,27 \text{ \AA}$ ). 22  $^3\text{He}$ -Detektoren ermöglichen die Messung von Streuvektoren im Bereich von  $0,2 \text{ \AA}^{-1}$  bis  $1,9 \text{ \AA}^{-1}$ .

Die IN16-Rohdaten werden mit Hilfe des Programms *SQW* auf die vom speziellen experimentellen Aufbau unabhängige dynamische Streufunktion  $S(q, \omega)$  reduziert. Dabei werden folgende Korrekturen durchgeführt [138, 139]:

- Berücksichtigung von zeitlichen Schwankungen des primären Neutronenflusses. (Dies kann bei der Rückstreu-spektroskopie aufgrund der langen Messzeiten eine wichtige Rolle spielen.)
- Normalisierung der verschiedenen Spektren einer Messreihe durch die Messung eines gut definierten elastisch und inkohärenten Streuers (meist Vanadium). Dabei wird der unterschiedlichen Fläche der Analysatoren sowie einer variierenden Effizienz der verschiedenen Detektoren Rechnung getragen.
- Korrekturen von Fehlern aufgrund der Streuung und Geometrie der Probenzelle

### 3.2.3 Flugzeit-Spektroskopie

Neutronen-Flugzeit-Spektrometer erlauben die direkte Messung der Geschwindigkeit der gestreuten Teilchen und ermöglichen, bei bekannter Primärenergie bzw. -geschwindigkeit, die genaue Bestimmung des Energieaustausches mit der Probe. Das Messprinzip eines Flugzeit-Spektrometers soll am Beispiel des Multichopper-Instruments IN5 am Institut Laue-Langevin beschrieben werden (s. Abb. 3.11) Im primären Spektrometer wird der Neutronenstrahl durch eine Anordnung rotierender Chopper mittels mechanischer Geschwindigkeitsselektion monochromatisiert. Ein erster Chopper transmittiert einen Puls „weißer“ Neutronen, von denen



---

nur solche einen zweiten Chopper passieren, die sich mit einer durch die relative Phase, die Frequenz und den Abstand beider Chopper vorgegebenen Geschwindigkeit ausbreiten. Zwei weitere (in Abb. 3.11 nicht gezeigte) Chopper eliminieren Vielfache der selektierten Wellenlänge und bieten die Möglichkeit, die Dauer zwischen zwei aufeinander folgenden Pulsen zu verlängern. Letzteres ist notwendig, um jeden Puls vollständig zu analysieren, d. h. um das Überlappen schneller gestreuter Neutronen mit langsamen des vorherigen Pulses zu vermeiden. Im sekundären Spektrometer wird die Flugzeit  $t$  über eine bekannte Strecke und damit Geschwindigkeit und Energie der gestreuten Neutronen eines Pulses als Funktion des Streuwinkels  $\theta$  bestimmt.

### **Das Flugzeitspektrometer IN5: Eigenschaften und Datenkorrektur**

Das IN5 ist ein Hochpräzisions Flugzeitspektrometer in direkter Geometrie, mit dem kleine Energieüberträge (10  $\mu\text{eV}$  - 100 meV) mit einer relativen Auflösung von etwa  $\delta E/E = 1\%$  gemessen werden können. Es befindet sich am kalten Neutronen Leiter H16 des ILL und bietet hohe Flexibilität bezüglich der Primärwellenlänge ( $\lambda = 1,8 \text{ \AA} - 20 \text{ \AA}$ ) und des zu untersuchenden Energiespektrums. Durch gegenläufig rotierende Chopper wird eine gut definierte und nahezu normalverteilte Auflösungsfunktion erhalten. Der Flugpfad im sekundären Spektrometer beträgt 4 m im Vakuum, bevor die Neutronen auf die 30 m<sup>2</sup> große positionsempfindliche Detektionsfläche treffen.

Die IN5-Rohdaten werden mit Hilfe von Programmroutinen in *LAMP (Large Array Manipulation Program)* in die dynamische Streufunktion  $S(q, \omega)$  konvertiert. Im Rahmen dieser Datenkorrektur werden verrauschte Detektoren entfernt, eine mit der Probentransmission gewichtete Leermessung subtrahiert, die Spektren auf Detektoreffizienz korrigiert und ein flacher Untergrund abgezogen. Des weiteren werden Korrekturen der Energie- und Wellenvektorverteilung, die durch die Geometrie der Probe und das Vorhandensein eines Probencontainers in Form von Absorption und Streuverlusten beeinflusst werden, vorgenommen<sup>17</sup>. Da die elastische Streuintensität des Vanadiums durch thermisch aktivierte Phononen bei große Streuvektoren leicht abnimmt, werden die Spektren mit einem Debye-Waller-Faktor korrigiert. In einem weiteren Schritt werden die gemessenen Flugzeiten in Energien umgerechnet und die Spektren in konstante Streuvektoren gruppiert, wobei im Gegensatz zur Neutronen-Rückstreuung die Annahme quasielastischer Streuung nur noch eingeschränkt gilt und somit die Änderung der Wellenlänge explizit berücksichtigt werden muss [139].

---

### **3.3 Dielektrische Spektroskopie**

---

Die Dielektrische Spektroskopie (DS) ist eine häufig eingesetzte experimentelle Technik zur Untersuchung der mikroskopischen Dynamik in der Nähe des Glasübergangs [140, 141]. Die dielektrischen Eigenschaften eines Mediums werden im Rahmen dieser Arbeit als Funktion

---

<sup>17</sup>[www.ill.eu/instruments-support/computing-for-science/cs-software/all-software/tofhr/inx/](http://www.ill.eu/instruments-support/computing-for-science/cs-software/all-software/tofhr/inx/)

der Frequenz eines äußeren elektrischen Feldes erfasst.<sup>18</sup> Das mit dieser Methode zugängliche, außergewöhnlich breite, sich über bis zu 18 Dekaden erstreckende Zeit- bzw. Frequenzfenster ermöglicht es, gleichzeitig mehrere dynamische Prozesse zu messen und solche Prozesse temperaturabhängig über einen großen Zeit-/Frequenzbereich zu verfolgen. Neben der strukturellen  $\alpha$ -Relaxation können  $\beta$ -Prozesse, Hochfrequenzflügel und der für Glasbildner typische Bosonen-Peak mit DS gemessen werden [142].

Bei der DS wird das Verhalten einer Probe in einem elektrischen Wechselfeld  $E(t)$  untersucht. Permanente molekulare Dipole erfahren in diesem Feld ein Drehmoment und temporäre Dipole können induziert werden. Die makroskopische Antwort eines Materials auf ein solches Wechselfeld lässt sich mit verschiedenen komplexwertigen Größen erfassen, wobei die *dielektrische Funktion*

$$\hat{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) \quad (3.20)$$

am gebräuchlichsten ist. Dabei bezeichnet  $\varepsilon'(\omega)$  die frequenzabhängige dielektrische Konstante und  $\varepsilon''(\omega)$  den dielektrischen Verlust. In einem statischen elektrischen Feld können sich bewegliche polare Teilchen in der Probe im Feld ausrichten und eine sich im Gleichgewicht mit dem Feld befindliche Polarisierung

$$P = \varepsilon_0 \chi E \quad (3.21)$$

aufbauen. Die Suszeptibilität  $\chi$  hängt von verschiedenen Zustandsgrößen der Probe ab, z. B. Temperatur, Druck und Zusammensetzung.  $\varepsilon_0$  ist die elektrische Feldkonstante. Als Summe des elektrischen Feldes und der Polarisierung ergibt sich die Dielektrische Verschiebung

$$D = P + \varepsilon_0 E = \varepsilon_0 \varepsilon E \quad \text{mit} \quad \varepsilon = \chi + 1. \quad (3.22)$$

Das harmonisch oszillierende elektrische Feld sei nun in komplexer Darstellung als  $E(t) = E_0 e^{i\omega t}$  gegeben<sup>19</sup>. Ist die Winkelfrequenz  $\omega$  so hoch, dass die Bewegung der Teilchen der Variation des Feldes nicht mehr schnell genug folgen kann, sind die statischen Beziehungen Gl. (3.21) und Gl. (3.22) nicht mehr gültig. Stattdessen ergibt sich für lineare, isotrope Systeme

$$D(t) = D_0(\omega) e^{i(\omega t - \delta)} \quad (3.23)$$

mit einer frequenzabhängigen Phasenverschiebung  $\delta$ . Separation in einen zu  $E(t)$  gleichphasigen und einen gegenphasigen Anteil und Einführung der dielektrischen Funktion gemäß Gl. (3.20) erlaubt die komplexe Darstellung

$$D(t) = \varepsilon_0 \hat{\varepsilon}(\omega) E(t). \quad (3.24)$$

In dieser Gleichung wird die Beziehung zwischen  $D(t)$  und  $E(t)$  durch die zwei Größen  $\varepsilon'$  und  $\varepsilon''$  beschrieben anstatt durch die Amplitude  $D_0$  und die Phasenverschiebung  $\delta$  wie in Gl. (3.23). Ein Vergleich mit Gl. (3.22) zeigt, dass  $\varepsilon'(0) = \varepsilon$ ; dabei wird  $\varepsilon'(\omega)$  als *frequenzabhängige dielek-*

<sup>18</sup>Für spezielle Anwendungen können prinzipiell auch Messungen in der Zeitdomäne durchgeführt werden. Diese Methode findet in der Arbeit jedoch keine Anwendung

<sup>19</sup>Wie üblich bezeichnet  $E_0$  die Amplitude und  $\omega$  die Winkelfrequenz des elektrischen Feldes.

trische Konstante bezeichnet.  $\varepsilon''(\omega)$  ist ein Maß für die Amplitude der gegenüber  $E(t)$  um  $\pi/2$  phasenverschobenen Komponente von  $D(t)$ , die den sogenannten Energieverlust bestimmt, der im Dielektrikum als Wärme dissipiert. Man bezeichnet  $\varepsilon''(\omega)$  daher als *dielektrischen Verlust*.  $\varepsilon'(\omega)$  und  $\varepsilon''(\omega)$  sind nicht unabhängig voneinander, sondern über die Kramers-Kronig-Relationen miteinander verknüpft [140].

### **Eigenschaften der verwendeten Messapparatur**

Die dielektrischen Spektren im Rahmen dieser Arbeit wurden im Frequenzbereich von  $10^7$  Hz bis  $10^{-4}$  Hz mit einem Novocontrol Alpha-N High Resolution Analyzer durchgeführt. Die Probe befand sich in einem gasdichten Kondensator mit planparallelen Platten (Durchmesser 18 mm, Abstand  $50\ \mu\text{m}$ ) ohne Abstandshalter [143]. Die Temperierung erfolgte mit einem Stickstoff-Kontaktgas-Kryostaten (Novocontrol Quattro).

#### **3.3.1 Orientierungspolarisation**

Die durch das äußere elektrische Feld hervorgerufene Polarisation in der Probe kann verschiedene physikalische Ursachen haben. Mikroskopische Dipole werden durch Verschiebung der Elektronenhülle relativ zum Atomkern induziert und permanente Dipole können sich im äußeren Feld ausrichten.<sup>20</sup> Entsprechend kann die Antwort  $\chi$  des Mediums in zwei Anteile separiert werden: zum einen in die Ausrichtung permanenter Dipole im elektrischen Feld,  $\Delta\chi$ , und zum anderen in Beiträge durch induzierte Dipole,  $\chi_\infty$ , wobei  $\chi = \Delta\chi + \chi_\infty$ . Die Ausrichtung der Dipole im Feld wird durch die thermische Bewegung gestört und kann näherungsweise durch das Curie-Gesetz

$$\Delta\chi(T) = \frac{C}{T}$$

beschrieben werden mit der Curie-Konstanten  $C$ . Beachtet man zusätzlich, dass jeder molekulare Dipol nicht exakt dem äußeren Feld sondern einem lokalen effektiven Feld ausgesetzt ist, welches die Polarisierung der Umgebung berücksichtigt, erhält man ein Curie-Weiß-Gesetz für die Temperaturabhängigkeit [140]:

$$\Delta\chi(T) = \frac{C'}{T - T_{\text{CW}}}.$$

Die molekulare Reorientierung ist an die Viskosität und die strukturelle Relaxation gekoppelt und ist im Vergleich zu atomaren Effekten der langsamste Prozess, der zur Polarisation führt.<sup>21</sup> Während es sich bei der atomaren Polarisation um Resonanz-Prozesse handelt, ist die Orientierungspolarisation ein relaxierender Beitrag, d. h., sie bildet sich bei Anlegen eines elektrischen Feldes nicht instantan, sondern erst innerhalb einer charakteristischen Zeit  $\tau$ . Entsprechend verschwindet die Polarisation nicht sofort mit dem Ausschalten des elektrischen Feldes. Im einfachsten Fall kann die Relaxation der dielektrischen Funktion durch eine

<sup>20</sup>Des Weiteren können existierende Dipole gestaucht oder gestreckt werden.

<sup>21</sup>Einzig Effekte von Ionen und sogenannte Normalmoden bei Polymeren können noch langsamer sein.

---

Debye-Relaxation, in der Frequenzdomäne durch

$$\varepsilon(\omega) = \frac{\Delta\varepsilon}{1 + i\omega\tau}$$

mit  $\Delta\varepsilon = \Delta\chi$  oder in der Zeitdomäne durch

$$\varepsilon(t) = \Delta\varepsilon \left(1 - e^{-t/\tau}\right)$$

beschrieben werden. Beide Ausdrücke sind durch eine Laplace-Transformation miteinander verknüpft. Die induzierte Polarisierung  $P_\infty(t) = \varepsilon_0\chi_\infty E(t)$  bildet sich nahezu instantan aus und tritt als Sockel in Erscheinung, von dem aus der relaxierende Teil der Polarisierung anwächst. Um ihre Frequenzabhängigkeit aufzulösen, wären um viele Größenordnungen höhere Frequenzen notwendig, als in dieser Arbeit gemessen werden.

Bei der molekularen Interpretation dielektrischer Spektren ist zu beachten, dass die Messung in der Regel aus der Mittelung des Signals über ein makroskopisches Volumen resultiert und somit Wechselwirkungen oder Korrelationen zwischen verschiedenen permanenten molekularen Dipolen eine wichtige Rolle spielen können. Solche zusätzlichen Korrelationen der Positionen und/oder Orientierungen der Dipole, die durch Wasserstoffbrückenbindungen, sterische Hinderung usw. entstehen, werden als Kirkwood-Korrelationen bezeichnet [140]. Der Kirkwood-Korrelationsfaktor in der Kirkwood-Fröhlich-Gleichung ist größer/kleiner als 1, wenn die Dipole eine parallele/antiparallele Ausrichtung bevorzugen.

---

### 3.3.2 Orientierungs-Korrelationsfunktionen

---

Neben der Dielektrischen Spektroskopie (DS) misst auch die depolarisierte dynamische Lichtstreuung (DDLS) die Reorientierungsdynamik der Moleküle.<sup>22</sup> Wird im ersten Fall jedoch die Korrelation der rotierenden permanenten Dipole gemessen, so ist die DDLS sensitiv auf die Bewegung der Moleküle mittels der Rotation des anisotropen Anteils des Polarisierbarkeitstensors eines jeden Moleküls [114]. Dies hat zur Folge, dass beide Methoden unterschiedliche Orientierungs-Korrelationsfunktionen messen, die sich mit dem Legendre-Polynom  $P_l(x)$  vom ersten und zweiten Rang ( $l = 1$  für DS und  $l = 2$  für DDLS) aus

$$\phi_l(t) = \langle P_l(\cos \theta_t) \rangle$$

ergeben. Dabei bezeichnet  $\langle \dots \rangle$  das Ensemble-Mittel und  $\theta_t$  den Winkel, um den das Molekül in der Zeit  $t$  rotiert. Es gilt daher [144, 145]

$$\phi^{DS} = \phi_1(t) = \langle \cos \theta_t \rangle \quad (3.25)$$

$$\phi^{DDLS} = \phi_2(t) = \langle (3 \cos^2 \theta_t - 1)/2 \rangle. \quad (3.26)$$

---

<sup>22</sup>Dies gilt jeweils streng unter Vernachlässigung induzierter Dipol-Effekte.

Dabei werden induzierte Dipol-Effekte und intermolekulare Orientierungskorrelationen vernachlässigt, und es wird angenommen, dass das molekulare elektrische Dipolmoment parallel zur Hauptachse des molekularen Polarisierbarkeitstensors ausgerichtet ist, sodass  $\theta_t$  einer Rotation um dieselbe Achse für  $l = 1$  und  $l = 2$  entspricht; alternativ kann man eine isotrope molekulare Reorientierung annehmen, wobei dann die Korrelationsfunktion unabhängig von der speziellen Wahl der Molekülachse ist [146]. Man kann abschätzen, dass die Korrelationsfunktion  $\phi(t)$  auf Null abfällt, wenn die Moleküle in der DS um  $\approx 90^\circ$  rotiert sind und in der DDLS um  $\approx \arccos \frac{1}{\sqrt{3}} = 55^\circ$  [145]; dies führt dazu, dass die entsprechenden Relaxationszeiten zwar ähnlich sind, dass aber  $\langle \tau_{DS} \rangle$  etwas langsamer als  $\langle \tau_{DDLS} \rangle$  sein kann. Generell ist das Verhältnis  $\langle \tau_{DS} \rangle / \langle \tau_{DDLS} \rangle$  abhängig vom dem zugrunde liegenden stochastischen Prozess und variiert von 1 für eine zufällige Reorientierung und eine uniforme Sprungwinkel-Verteilung bis 3 für eine bei kleinen Winkeln lokalisierte Sprungwinkel-Verteilung, z. B. für Rotationsdiffusion [114].

Neben der dynamischen Lichtstreuung misst beispielsweise auch die Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) die  $P_2$ -Korrelationsfunktion aus Gl. (3.26).

Es ist eine große experimentelle Herausforderung, diesen Unterschied in den Orientierungs-Korrelationsfunktionen bei molekularen Glasbildnern zu messen. Da die strukturellen Relaxationszeiten in dem den verschiedenen Methoden zugänglichen Zeitfenster (nahe  $T_g$ ) in der Regel eine sehr starke Temperaturabhängigkeit aufweisen, muss die Proben temperatur bei den zu vergleichenden Methoden jeweils konstant und sehr genau bekannt sein, was insbesondere bei tiefen Temperaturen besonders schwierig ist. Zu große Unsicherheiten in den Proben temperaturen erschweren eine quantitative Aussage bezüglich des Unterschiedes der  $P_1$ - und  $P_2$ -Korrelationsfunktionen oder machen diese unmöglich, falls die resultierenden Messfehler der Relaxationszeiten die zu erwartende Differenz zwischen  $\tau_{P_1}$  und  $\tau_{P_2}$  übersteigen.

---

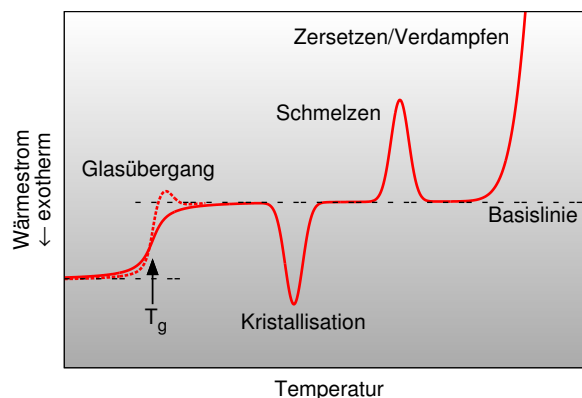
### 3.4 Dynamische Differenzkalorimetrie

---

Der erste Schritt bei der Charakterisierung einer Probe ist oft die thermische Analyse mittels der dynamischen Differenzkalorimetrie (engl.: Differential Scanning Calorimetry, DSC). Mit dieser empfindlichen Methode können strukturelle Phasenübergänge, die mit latenter Wärme (Kristallisation, Schmelzen) oder einer Änderung der spezifischen Wärmekapazität (Glasübergang) einhergehen, quantitativ gemessen werden. Das Prinzip beruht auf der kontrollierten Abkühlung oder Erwärmung einer in einem Tiegel eingeschlossenen Probe und der Messung des im Vergleich zu einem leeren Tiegel notwendigen Wärmeflusses zur Aufrechterhaltung einer konstanten Temperaturänderungsrate. Die Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz soll zu jeder Zeit verschwinden.

Bei der dynamischen Wärmestrom-Differenzkalorimetrie befinden sich Probe und Referenztiegel innerhalb ein und desselben Ofens. Der leere Referenztiegel kann entsprechend der vorgegebenen Heizrate konstant erwärmt werden, woraus sich die sogenannte Basislinie ergibt. Dieser folgt weitgehend auch der Proben tiegel, bis das Probenmaterial eine Enthalpieände-

**Abbildung 3.12** Qualitative Skizzierung einer DSC-Messkurve beim Aufheizen mit typischen Effekten. Aufgetragen ist der Wärmestrom über der Proben­temperatur. Die gestrichelte Kurve bei  $T_g$  zeigt den Enthalpie-Relaxationspeak.



rung vollzieht, z. B. durch Erreichen der Glas-, Kristallisations- oder Schmelztemperatur, und der Wärmestrom weicht signifikant von der Basislinie ab. Dies führt zu charakteristischen Stufen oder Extrema im differentiellen Wärmestrom, wie Abb. 3.12 schematisch dargestellt. Mit den Massen der Tiegel und der Probe sowie einer notwendigen Kalibrierung des Gerätes kann das Ergebnis in eine Wärmekapazität umgerechnet werden.

Obwohl der Glasübergang kein Phasenübergang erster Ordnung ist und daher keine latente Wärme aufweist, kann dieser aufgrund des Unterschiedes in den spezifischen Wärmekapazitäten zwischen unterkühlter Flüssigkeit und metastabilem Glas mit der DSC als sogenannte Glasstufe nachgewiesen werden. Der Wendepunkt der Messkurve wird als Glasübergangstemperatur  $T_g$  definiert (s. Abb. 3.12). Die Moleküle im metastabilen Glas behalten eine gewisse Beweglichkeit und nähern sich langsam einem Gleichgewichtszustand an. Diese Enthalpie-Relaxation, auch physikalische Alterung oder *Ageing* genannt, ist abhängig von der Zeit und der Temperatur, bei der das System unterhalb von  $T_g$  verweilt, und führt bei der Aufheizkurve zu einem „overshoot“ nahe der Glas­temperatur, zum sogenannten Enthalpie-Relaxationspeak (gestrichelte Kurve in Abb. 3.12).

### **Differential Scanning Calorimeter QT1000**

Die in dieser Arbeit vorgestellten DSC-Messungen wurden an einem Differential Scanning Calorimeter Q1000 der Firma TA Instruments durchgeführt, welches mit flüssigem Stickstoff operiert und auf Temperaturkontrolle und -stabilität optimiert ist. Das Gerät ermöglicht eine automatische kontinuierliche Temperatursteuerung von 93 bis über 800 K [147]. Der Probentiegel wird mit einigen mg des zu untersuchenden Materials befüllt und gasdicht verschlossen. Durch eine automatische Vorrichtung werden Proben- und Referenztiegel auf erhöhten Plattformen des Sensors platziert. Die Messung eines Kühl-Heizzyklus mit einer typischen Temperaturänderungsrate von 10 bis 50 K/min läuft vollständig automatisiert. Da insbesondere hohe Kühlraten jenseits von 20 K/min nicht konstant aufrechterhalten werden können, werden konsequent die Messkurven mit definierter Heizrate diskutiert und analysiert.

---

## 3.5 Strukturuntersuchungen

---

Eine Analyse der Struktur der untersuchten Mischungssysteme wurde exemplarisch an zwei Systemen vorgenommen. Als experimentelle Methoden kamen hier die Röntgen- und die Neutronen-Diffraktometrie zum Einsatz. Die Auswahl und Präparation der Proben hatte zum Ziel, einen ausreichenden Streukontrast der beiden Komponenten zu gewährleisten, sei es durch einen inhärenten Unterschied der molekularen Elektronendichten für die Röntgenstreuung oder durch selektive Deuterierung einer Komponente bei der Neutronenstreuung. Diese Messungen dienen zum Verständnis der mit den dynamischen Methoden gewonnenen Ergebnisse und werden auch nur in diesem Kontext diskutiert. Die verwendeten Methoden sollen hier in Kürze vorgestellt werden.

---

### 3.5.1 Röntgen-Diffraktometrie

---

#### ***Kleinwinkel-Röntgenstreuung***

Kleinwinkel-Röntgenstreuung (*Small-Angle X-ray scattering*, SAXS) wurde an zwei Apparaturen durchgeführt: an einem typischen SAXS-Aufbau mit einer Cu-Röntgenröhre sowie am ESRF mit intensiver Synchrotron-Strahlung.

Die  $\text{CuK}_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ) der Röntgenröhre wird mittels eines Nickel-Filters isoliert und über drei Pinholes auf die Probe fokussiert. Die Streuintensität wird von einem 2d-Multidetektor (Molekular Metrology) im Abstand von 150 cm von der Probe aufgenommen. Daraus und aus der Position eines Strahlfängers bei kleinen Winkeln resultiert ein zugänglicher Streuvektor-Bereich von  $q = 0,008 \text{ \AA}^{-1}$  bis  $q = 0,25 \text{ \AA}^{-1}$ . Die Probe wird in eine Glas-Kapillare (Borsilikat) mit 1,5 mm Durchmesser und 0,01 mm Wandstärke eingefüllt, vakuumdicht abgeschmolzen und durch einen Linkam Temperatur-Controller temperiert. Messungen wurden bei Raumtemperatur und 240 K durchgeführt. Die Streudaten werden über einen Azimutwinkel von  $0^\circ$  bis  $300^\circ$  gemittelt und die Kalibrierung des Detektors erfolgte über das bekannte Streubild von Silberbehenat.

SAXS für Streuvektoren von  $q = 0,00175 \text{ \AA}^{-1}$  bis  $q = 0,025 \text{ \AA}^{-1}$  wurde synchron mit den dynamischen Korrelationsexperimenten an der Beamline ID10A am ESRF gemessen. Für ein typisches Streubild siehe Abb. 3.4 (Rechts). Die Probe befand sich in identischen Glas-Kapillaren wie im zuvor erläuterten Aufbau.

#### ***Weitwinkel-Röntgenstreuung***

Weitwinkelröntgenstreuung wurde an einem speziellen Aufbau an der Beamline ID10A gemessen. Der untersuchte Winkelbereich erstreckte sich von  $2$  bis  $32^\circ$ , was hier Streuvektoren von etwa  $0,1$  bis  $2 \text{ \AA}^{-1}$  entspricht.



---

### 3.5.2 Neutronen-Diffraktometrie

---

Weitwinkel-Neutronendiffraktometrie wurde am Institut Laue-Langevin in Grenoble am Gerät D1B<sup>23</sup> durchgeführt. Bei diesem Gerät handelt es sich um ein Zwei-Achs-Spekrometer, das bei der verwendeten primär Wellenlänge von  $2,52 \text{ \AA}$  einen Neutronenfluss von  $6,5 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  aufweist. Drei pyrolytische Graphit-Monochromatoren fokussieren den Neutronenstrahl auf die Probe, die sich auf einer Zylinderfläche zwischen zwei ineinander gestellten Vanadium-Zylindern befindet, wobei die Probendicke etwa  $0,1 \text{ mm}$  beträgt. Die Probenzelle wird mit Indium vakuumdicht verschlossen. Das Diffraktometer ist mit einem positionsempfindlichen  $^3\text{He}$ -Multidetektor mit 400 Zellen ausgestattet, der einen Winkelbereich von  $2\theta = 80^\circ$  abdeckt und somit eine Auflösung von  $0,2^\circ$  bietet. Der Nullpunkt des beweglichen Detektor betrug  $5^\circ$ , sodass sich für die Detektion der Winkelbereich  $5^\circ < 2\theta < 85^\circ$  ergibt.

---

### 3.6 Analyse dynamischer Daten

---

Dynamische Relaxationen in reinen und binären Glasbildnern erstrecken sich über mehrere Dekaden in der Frequenz oder in der Zeit und sind nicht-exponentiell verbreitert gegenüber einer Debye-Relaxation bzw. einem einfach exponentiellen Zerfall (s. auch Kapitel 2.1). Neben der strukturellen  $\alpha$ -Relaxation ist dies auch für Sekundärrelaxationen zutreffend. Um die Spektren von Glasbildnern zu beschreiben, sind adäquate Interpolationsfunktionen notwendig. Insbesondere zur Beschreibung der Hauptrelaxation in der Frequenzdomäne existieren zahlreiche analytische, empirische Funktionen [148] wie z. B. die Cole-Cole, Cole-Davidson und Havriliak-Negami (HN)-Funktion; in der Zeitdomäne ist hier die Kohlrausch-Williams-Watts (KWW)-Funktion zu erwähnen.

Die KWW-Funktion wird traditionell zur Beschreibung der Dynamik in Gläsern und unterkühlten Flüssigkeiten verwendet:

$$\Phi(t) = e^{-(t/\tau)^{\beta_{\text{KWW}}}}$$

mit der Relaxationszeit  $\tau$  und dem Exponenten  $\beta_{\text{KWW}}$ , der ein Maß für die Breite der zugrunde liegende Verteilung von Relaxationszeiten darstellt. Für  $\beta_{\text{KWW}} < 1$  erhält man eine gegenüber der Debye-Relaxation verbreiterte Linienform, für  $\beta_{\text{KWW}} > 1$  ergibt sich eine gestaucht-exponentielle Relaxation, wie sie in nicht-ergodischen Systemen außerhalb des thermodynamischen Gleichgewichts beobachtet wird. Die mittlere Relaxationszeit  $\langle \tau \rangle$  berücksichtigt Einflüsse der speziellen Linienform und weicht in der Regeln von der wahrscheinlichsten Relaxationszeit ab, die im Wendepunkt oder Maximum bestimmt werden kann. Es ist möglich  $\langle \tau \rangle$  ohne explizite Kenntnis der Relaxationszeitenverteilung zu berechnen [149]:

$$\langle \tau \rangle = \int_0^\infty \Phi(t) \, dt.$$

---

<sup>23</sup>Details sind unter [www.ill.eu/instruments-support/instruments-groups/instruments/d1b](http://www.ill.eu/instruments-support/instruments-groups/instruments/d1b) zu finden.



Für die KWW-Funktion gilt damit

$$\langle \tau \rangle_{\text{KWW}} = \frac{\tau}{\beta_{\text{KWW}}} \Gamma\left(\frac{1}{\beta_{\text{KWW}}}\right). \quad (3.27)$$

Einen allgemeineren Ansatz verfolgt man mit der Einführung einer phänomenologischen Verteilung von Relaxationszeiten  $G(\ln \tau)$ , mit der z. B. die frequenzabhängige dielektrische Funktion

$$\hat{\varepsilon}(\omega) = \Delta\varepsilon \int_{-\infty}^{\infty} \frac{G(\ln \tau)}{1 + i\omega\tau} d \ln \tau \quad (3.28)$$

oder eine Korrelationsfunktion z. B. aus der dynamischen Lichtstreuung

$$\Phi(t) = \int_{-\infty}^{\infty} G(\ln \tau) e^{-t/\tau} d \ln \tau \quad (3.29)$$

berechnet werden können.<sup>24</sup> Für die  $\alpha$ -Relaxation wird eine generalisierte Gamma (GG) Verteilung verwendet, deren Eigenschaften in der Literatur ausführlich diskutiert werden [150, 151]:

$$G_{\text{GG}}(\ln \tau) = N_{\text{GG}}(\alpha, \beta) e^{-\frac{\beta}{\alpha} \left(\frac{\tau}{\tau_0}\right)^{\alpha}} \left(\frac{\tau}{\tau_0}\right)^{\beta} \quad (3.30)$$

mit dem Normierungsfaktor

$$N_{\text{GG}}(\alpha, \beta) = \left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^{\frac{\beta}{\alpha}} \frac{\alpha}{\Gamma(\frac{\beta}{\alpha})}.$$

Die Verteilung ermöglicht, im Gegensatz etwa zu den häufig zur Beschreibung breiter dielektrischer Relaxationsspektren verwendeten HN-Varianten, die Berechnung mittlerer Relaxationszeiten für beliebige Werte der Formparameter  $\alpha$  und  $\beta$  [150]:

$$\langle \tau \rangle_{\text{GG}} = \tau_0 \left(\frac{\alpha}{\beta}\right)^{\frac{1}{\alpha}} \frac{\Gamma(\frac{\beta+1}{\alpha})}{\Gamma(\frac{\beta}{\alpha})} \quad (3.31)$$

Dabei bezeichnet  $\Gamma(x)$  die reguläre Gamma-Funktion und  $\tau_0$  das Zentrum der Verteilung. Gl. (3.31) ist gültig für Daten aus der Zeit- und Frequenzdomänen, und ermöglicht einen Vergleich verschiedener experimenteller Methoden, z. B. Dielektrische Spektroskopie und Photonenkorrelationsspektroskopie, basierend auf dem selben phänomenologischen Modell.

Durch die Variation zu vieler freier Parameter hat eine Modellfunktion unter Umständen zu viele Freiheitsgrade und eine Einschränkung der erlaubten Parameterwerte erscheint sinnvoll. Der Parameter  $\alpha$  der GG-Verteilung kann hier so gewählt werden, dass die spektrale Form einer KWW-Funktion in sehr guter Näherung reproduziert wird. Insbesondere ergibt

<sup>24</sup>Man beachte, dass die Verteilungsfunktionen  $G(\ln \tau)$  in den Gleichungen (3.28) und (3.29), selbst bei der Messung identischer dynamischer Prozesse, nicht zwangsläufig identisch sein müssen. Dabei ist sowohl die Messung verschiedener Orientierungskorrelationsfunktionen (s. Kapitel 3.3.2) von Relevanz, als auch die Tatsache, dass verschiedene Relaxationszeiten in unterschiedlichen experimentellen Methoden mit leicht abweichenden Relaxationsstärken auftreten können.

sich für  $\beta = 1/2$  und  $\alpha = 1$  exakt eine KWW-Funktion mit  $\beta_{\text{KWW}} = 1/2$  und  $\tau_{\text{KWW}} = 2\tau_0$ . Die Linienform beider Funktionen stimmt gut überein und es gilt  $\beta = \beta_{\text{KWW}}$  für  $\beta < 0,7$ , wobei  $\alpha$  eine charakteristische Abhängigkeit von  $\beta$  aufweist [150].

Mittels dielektrischer Spektroskopie können oft Relaxationen, welche schneller als die  $\alpha$ -Relaxation sind, beobachtet werden. Zur Beschreibung solcher Prozesse wird die folgende Relaxationszeitenverteilung benutzt [150], die sich besonders für Sekundärrelaxationen eignet:

$$G_\beta(\ln \tau) = \frac{N_\beta(a, b)}{b(\tau/\tau_m)^a + (\tau/\tau_m)^{-ab}} \quad (3.32)$$

mit dem Normierungsfaktor

$$N_\beta(\ln \tau) = \frac{a(1+b)}{\pi} b^{b/(1+b)} \sin\left(\frac{\pi b}{1+b}\right).$$

Diese Verteilung ist bei geeigneter Wahl der Parameter insbesondere kompatibel mit einem thermisch aktivierten Verhalten, das die meisten Sekundärprozesse charakterisiert.<sup>25</sup>

Mit den eingeführten Verteilungsfunktionen Gl. (3.30) und Gl. (3.32) ist eine sehr flexible Beschreibung vor allem dielektrischer Spektren über einen dynamischen Bereich von zehn Dekaden und mehr möglich. Durch die variablen Potenzgesetze der Nieder- und Hochfrequenzflanken der Verteilungen wird auch der Übergangsbereich zwischen verschiedenen Prozessen in gemessenen Spektren gut reproduziert.

<sup>25</sup>Man beachte, dass eine Berechnung der mittleren Relaxationszeit aus der  $G_\beta$ -Verteilung nicht möglich ist, da aus der flacher als  $\omega^{-1}$  verlaufenden Niederfrequenzflanke zwangsläufig eine Divergenz von  $\langle \tau \rangle$  resultiert. Da Sekundärprozesse jedoch in der Regel näherungsweise symmetrisch sind, ist  $\tau_m$  ein gutes Maß für die Relaxationszeit.

---

## 4 Ergebnisse und Diskussion

Die Zeitskalentrennung, auch dynamische Entkopplung, ist ein häufig beobachtetes Phänomen in dynamisch asymmetrischen binären Glasbildnern. Dabei stehen zumeist Polymer-Mischungen im Mittelpunkt des Interesses, obwohl mit einer niedermolekularen Komponente eine ausgeprägtere dynamische Asymmetrie erreicht werden kann und die beobachtbaren Effekte deutlicher hervortreten. Dynamische Entkopplung in Polymer-Mischungen wurde mit Neutronenstreuung [66], dielektrischer Spektroskopie [40, 47, 76] und NMR [73] gefunden, wobei, ohne dies näher zu untersuchen, die langsame/schnelle Relaxation exklusiv der Polymerkomponente mit dem höheren/niedrigeren  $T_g$  zugeschrieben wurde. Andererseits konnten in diversen Mischungen zwei separate Glasübergänge in DSC-Messungen gefunden werden [42, 45, 46]. Eine grundlegende Studie, die beide Beobachtungen miteinander verknüpft und die Beteiligung der beiden Komponenten an den Relaxationen untersucht, existiert bisher jedoch nicht. Damit beschäftigen sich die Kapitel 4.2 bis 4.4, nachdem in Kapitel 4.1 wichtige Details zur Nomenklatur und Präparation der Proben eingeführt worden sein werden. Neben der dielektrischen Spektroskopie und der dynamischen Differenzkalorimetrie kommen der Neutronenstreuung und der dynamischen Lichtstreuung eine wichtige Bedeutung zu.

Konzentrationsfluktuationen in binären Mischungen können mit geeigneten statischen und dynamischen Methoden nachgewiesen werden und anhand ihrer Längenskalen und Relaxationszeiten charakterisiert werden. Ihnen wird eine wichtige Rolle zugeschrieben, wenn es um die Zeitskalentrennung und die Ursache dynamischer Heterogenitäten geht, und sie sind Gegenstand diverser Modelle. In Kapitel 4.5 werden zunächst die strukturellen Eigenschaften untersucht, bevor sich Kapitel 4.6 der dynamischen Analyse widmet.

## 4.1 Nomenklatur der untersuchten Proben und Probenpräparation

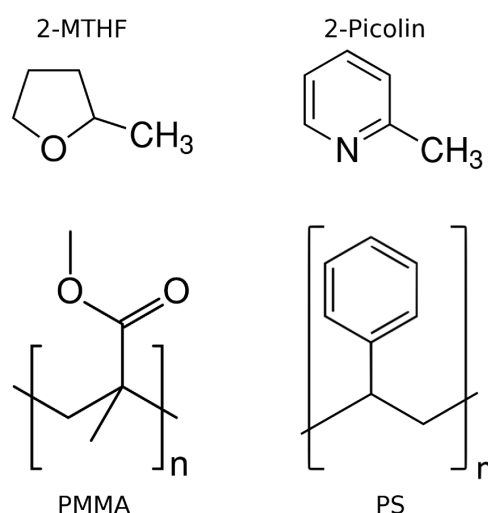
Die Ergebnisse der mit den in Kapitel 3 vorgestellten Messverfahren untersuchten Proben werden im Folgenden dargestellt und diskutiert. Da neben den verschiedenen experimentellen Methoden auch unterschiedliche Proben Gegenstand der Untersuchungen waren, sollen diese zunächst kurz eingeführt und deren Nomenklatur erklärt werden. Neben den reinen Komponenten werden binäre Mischungen aus einem Oligo- bzw. Polymer und einem organischen Lösungsmittel untersucht. Letzteres ist in den meisten Fällen 2-Methyl-Tetrahydrofuran, abgekürzt als MTHF, und bei einigen wenigen Messungen 2-Picolin; siehe dazu Abb. 4.1 und Tab. 4.1. Als Oligo- bzw. Polymer werden Polystyrol (PS) und Polymethylmethacrylat (PMMA), deren Strukturformeln in Abb. 4.1 dargestellt sind, mit verschiedenen Molekularmassen bzw. Polymerisationsgraden verwendet. Zur eindeutigen Spezifizierung des gerade verwendeten Polymers wird ein Suffix ergänzt, das die Molekularmasse angibt; so steht „PS60k“ „für Polystyrol mit  $M_W \approx 60.000 \text{ g/mol}$ “, wobei genaue Angaben in Tab. 4.1 zu finden sind.

Zur Benennung einer speziellen Mischung wird zusätzlich die Abkürzung des Lösungsmittels und deren Konzentration in Gewichtsprozent gegeben, z. B. PMMA3k-40%MTHF. Alle Konzentrationsangaben beziehen sich grundsätzlich auf das kleinere Molekül der Mischung.

### Probenpräparation

Die verschiedenen Probenkomponenten wurden von unterschiedlichen Quellen und Herstellern bezogen: wasserfreies MTHF von ACROS-Organics, 2-Picolin von Fluka-Analytical, Tristyrol, PS2k, PS60k, PS80k und PMMA4k von Polymer Standards Service, PS900 $d_8$  und PS60k $d_8$  von Polymer Source, PS87k $d_8$  von Polymer Laboratories sowie PMMA3k von ETC Energietechnik und Chemie.

Für Lichtstreu- und XPCS-Messungen sowie für die strukturellen Untersuchungen wurde das jeweilige Polymer – bis auf Tristyrol, das bereits in destillierter Form vorlag – in dem Lö-



**Abbildung 4.1** Chemische Strukturformeln der verwendeten Moleküle: 2-Methyltetrahydrofuran (MTHF), 2-Picolin, Polymethylmethacrylat (PMMA) und Polystyrol (PS).  $n$  bezeichnet den Polymerisationsgrad.

**Tabelle 4.1** Einige relevante chemische und physikalische Eigenschaften der untersuchten Stoffe. Chemische Formel, Dichte  $\rho$ , Molmasse (bei Polymeren  $M_W$ ) in g/mol, Polydispersität  $M_W/M_n$ , Glasübergangstemperatur, Elektronendichte und Brechungsindex für sichtbares Licht. Alle Werte unter Standardbedingungen. Polystyrole, die (bis auf die Endgruppen R) deuteriert zur Verfügung standen, sind mit  $d_8$  gekennzeichnet.

	MTHF	Picolin	TS	PS900d <sub>8</sub>	PS2k	PS60k(d <sub>8</sub> )	PS80k	PS87kd <sub>8</sub>	PMMA3k	PMMA4k
				.....(Oligo- bzw. Polystyrol).....					(Polymethylmethacrylat)	
Chem. Formel	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N		..... R—(C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> ) <sub>n</sub> —H .....					R—(C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> —H	
$\rho$ in g/cm <sup>3</sup>	0,855	0,95		.....1,05 .....					.....1,19 .....	
Molmasse	86,13	93,13	370	980	1890	60.000	78.000	87.000	3450	4300
- des Monomers	-	-		.....104 .....					.....100 .....	
Polydispersität	-	-	1	1,09	1,06	1,03	1,02	1,05	2,9	1,05
$T_g$ in K	91	133	240	275	330	≈370	378	≈380	340	370
$\rho_e$ in nm <sup>-3</sup>	288	305		.....341 .....					.....388 .....	
Brechungsindex	1,406	1,501		.....1,576 .....					.....1,492 .....	

sungsmittel gelöst, das später auch für die Messung benutzt wird, und durch 0,2 µm Millipore-Filter gefiltert. Schließlich wurde das Polymer im Vakuum unterhalb der Glasübergangstemperatur etwa einen Tag lang getrocknet, um ein weißes Pulver zu erhalten. Für die weiteren Messverfahren waren keine besonderen Verfahren zur Aufreinigung der Polymere notwendig. MTHF konnte in reinster Form bezogen werden und wurde ohne weitere Behandlung verwendet. Picolin wurde aufgrund dessen Hygroskopie zweifach destilliert.

Um Mischungen aus Oligo-/Polymer und Lösungsmittel herzustellen, wurden die beiden Komponenten in ein Probenglas abgewogen und gasdicht verschlossen. Eine homogene Durchmischung wurde erreicht, indem die Probe über mehrere Stunden oder gegebenenfalls Tage mittels eines Magnetrührers gerührt wurde. Mischungen mit hoher Polymerkonzentration und/oder hohem Molekulargewicht mussten zusätzlich geheizt werden. In allen Fällen wurden optisch transparente Mischungen erzielt, die dann in die entsprechenden Messzellen eingefüllt werden konnten. Die Messzellen für die dynamische Lichtstreuung wurden so konzipiert, dass die Komponenten direkt in diese abgewogen und dort gerührt werden konnten.

---

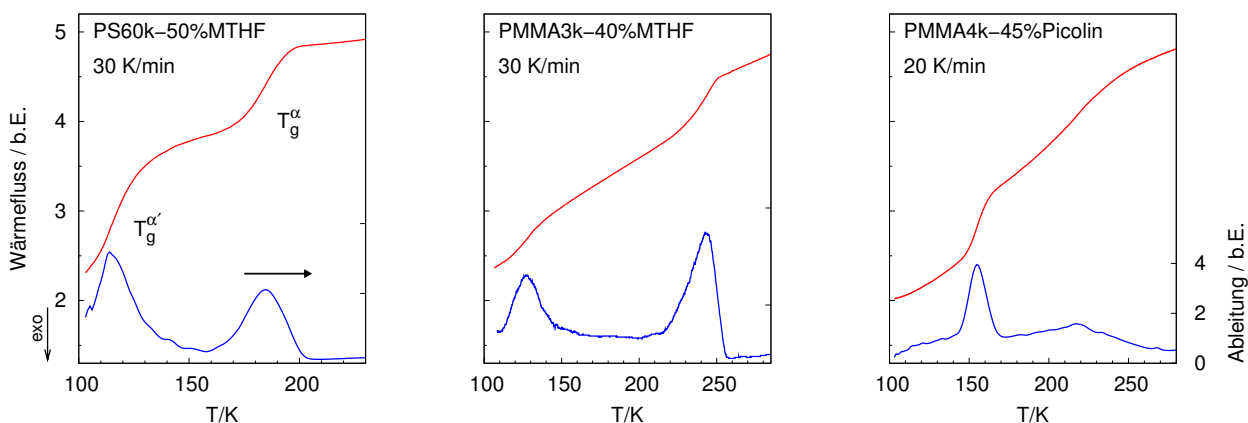
## 4.2 Glasübergang und strukturelle Relaxationen

---

Die strukturelle Relaxation, auch  $\alpha$ -Prozess genannt, führt zu einem vollständigen Korrelationsverlust der betrachteten Observable und entspricht im Bild einer Reorientierungsbewegung einer isotropen Rotation der Moleküle oder Polymersegmente. Bei glasbildenden Materialien wird die strukturelle Relaxation kontinuierlich langsamer, wenn man die Temperatur verringert, und erreicht in der Nähe der Glasübergangstemperatur  $T_g$  eine charakteristische Relaxationszeit von etwa 100 s. Bei tieferen Temperaturen verhält sich das Material wie ein Festkörper und hat zudem eine geringere spezifische Wärmekapazität als die unterkühlte Flüssigkeit. Dieser Unterschied kann mit Hilfe der dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC) gemessen werden und führt zu einer Stufe im temperaturabhängigen Verlauf des Wärmeflusses, dessen Wendepunkt  $T_g$  definiert. DSC-Messungen stehen oft am Anfang der Analyse einer Probe und erbringen grundlegende Informationen über Kristallisations- oder Glasübergangstemperaturen bei vergleichsweise geringem experimentellem Aufwand.

Eine herausragende Eigenschaft der in dieser Arbeit studierten binären Mischungen, die nach bestem Wissen und allen bisherigen Messungen zufolge perfekt homogene Mischungen darstellen, ist die Existenz von zwei klar separierten Glasübergängen. Einige Proben wurden in einem optischen Kryostaten hinsichtlich einer Eintrübung untersucht, und es zeigte sich, dass diese im untersuchten Konzentrations- und Temperaturbereich transparent bleiben und auch weit unterhalb des oberen  $T_{gs}$  keine Anzeichen einer makroskopischen Entmischung aufweisen. Die Langzeit-Stabilität über mehrere Tage wurde bei Temperaturen geringfügig über dem oberen  $T_g$  beobachtet, wo die Dynamik noch ausreichend schnell ist, um eine eventuell vorhandene Phasenseparation zu erlauben. Auch hier blieben die untersuchten Proben optisch transparent. Eine makroskopische Phasentrennung hätte insbesondere im Fall des Polystyrol-MTHF-Systems aufgrund des großen Unterschiedes im Brechungsindex (s. Tab. 4.1) zu eindeutigen Beobachtungen führen müssen. In einer solchen Mischung wurde oberhalb des oberen  $T_{gs}$  die Relaxationszeit  $\tau$  mittels dynamischer Lichtstreuung als Funktion der vertikalen Position  $h$  in der Probenzelle bestimmt. Es ergaben sich keine Hinweise, dass sich das dichtere und langsamere Polystyrol im unteren Teil der Probenzelle aufgrund einer Entmischung anreichert. Mikrophasenseparation, deren charakteristische Länge zu klein ist, um im sichtbaren Bereich detektiert zu werden, erscheint in solchen einfachen molekularen Systemen eher unwahrscheinlich, da diese auf langen Zeitskalen zu makroskopischer Entmischung führen müsste. In den untersuchten Mischungen existiert keine vergleichbare, charakteristische Länge, wie z. B. die Größe der einzelnen Blöcke in Diblock-Copolymeren, die eine stabile Mikrophasenseparation ermöglichen könnte. Des Weiteren ergibt sich aus der Abhängigkeit der DSC-Messungen von der gewählten Kühl- und Heizrate ein Resultat, das einer langsamen Phasenseparation widerspricht, wie weiter unten diskutiert wird.

In Abb. 4.2 sind nun DSC-Messungen für drei ausgewählte mischbare Systeme, die jeweils zwei Glasstufen zeigen, dargestellt. Dabei handelt es sich um konzentrierte Mischungen von Polystyrol und PMMA mit MTHF (Links und Mitte) sowie PMMA mit Picolin (Rechts). Ne-

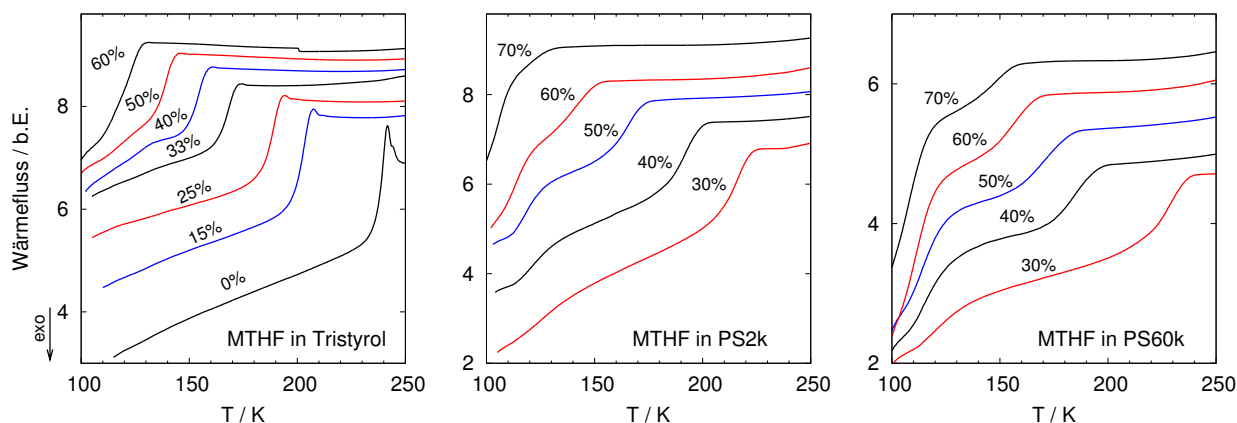


**Abbildung 4.2** Temperaturabhängiger Wärmefluss von DSC-Messungen ausgewählter Mischungen mit zwei Glasübergängen. Die obere rote Kurve zeigt den Verlauf des Wärmeflusses beim Aufheizen (linke Skala), die untere blaue Kurve deren erste Ableitung (rechte Skala). Die genaue Bezeichnung der Mischung und die gewählte Heizrate sind in den Abbildungen angegeben. Die gewählte Kühlrate entspricht dem Negativen der angegebenen Heizrate.

ben dem temperaturabhängigen Wärmefluss ist in Abb. 4.2 auch dessen Ableitung nach der Temperatur gezeigt, die die Existenz zweier Glasübergänge verdeutlicht. Die relative Stärke beider Glasstufen variiert zwischen den verschiedenen Proben, und deren Sichtbarkeit und Separation ist abhängig von diversen Faktoren, die im Folgenden diskutiert werden.

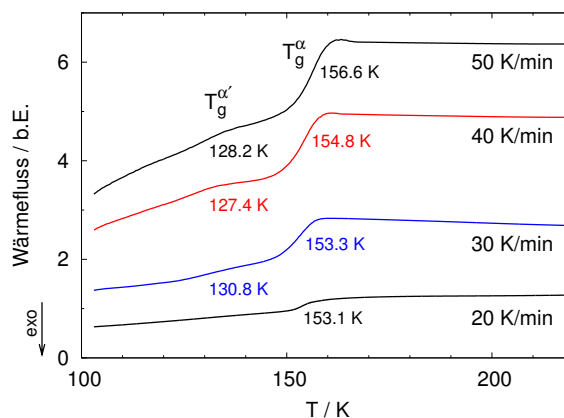
Der in gewisser Hinsicht widersprüchlich erscheidende Befund, unter bestimmten Voraussetzungen zwei Glasübergänge in homogen mischenden, binären Systemen zu finden, ist entgegen der traditionell vorherrschenden Meinung nun durch zahlreiche Studien belegt, siehe dazu Abschnitt 2.2.1. Ob in einem Mischsystem ein einzelner Glasübergang, dessen DSC-Glasstufe gegenüber der der reinen Komponenten stark verbreitert ist, d. h. sich über ein größeres Temperaturintervall erstreckt, oder zwei separate Übergänge zu finden sind, ist direkt mit der dynamischen Asymmetrie, also der Differenz der  $T_g$ s der beiden Komponenten verknüpft. Dies lässt sich auf einfache Weise in einem Polymer-Weichmacher-System untersuchen, dessen übrige Eigenschaften unverändert bleiben sollen, indem man das Molekulargewicht des Polymers und damit  $\Delta T_g$  schrittweise erhöht. Mischungen von Polystyrol mit drei verschiedenen Molekulargewichten, Tristyrol, PS2k und PS60k, mit MTHF, wobei  $\Delta T_g$  149 K, 239 K und 279 K beträgt (s. Tab. 4.1), wurden über einen weiten Konzentrationsbereich kalorimetrisch untersucht. In Abb. 4.3 erkennt man zunächst in jedem Einzelbild die Konzentrationsabhängigkeit der DSC-Messkurven, und dass ein bimodaler Verlauf vor allem bei mittleren Konzentrationen (30-70%) auftritt. Dies ist durch zwei gegenläufige Trends wie folgt zu erklären: Zum einen nähern sich beide  $T_g$ s für hohe Konzentrationen immer weiter an, bis diese schließlich nicht mehr trennbar sind und zu einer einzelnen, breiten Stufe verschmelzen. Zum anderen wird das Signal des unteren Glasübergangs mit sinkender Konzentration sukzessive schwächer und hebt sich letztendlich von der Basislinie kaum mehr ab. Das Molekulargewicht des verwendeten Polystyrols steigt in Abb. 4.3 vom linken zum rechten Einzelbild an. Bei fester Konzentration, d. h. konstantem Verhältnis der Anzahl der MTHF Moleküle zu Monomerseg-





**Abbildung 4.3** Temperaturabhängiger Wärmefluss von DSC-Messungen diverser Mischungen von MTHF in Tri- und Polystyrol für verschiedene MTHF-Konzentrationen. Vom linken zum rechten Einzelbild steigt das Molekulargewicht des Polymers an. Zwei Glasstufen sind besonders im mittleren Konzentrationsbereich identifizierbar, während diese für hohe Konzentrationen zusammenlaufen; bei niedrigen Konzentrationen nimmt die Stärke der unteren Glasstufe deutlich ab.

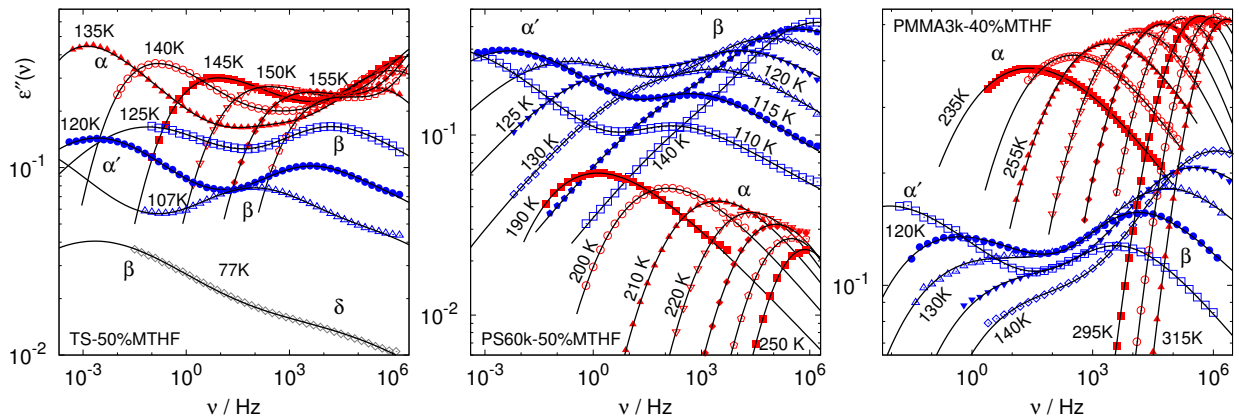
**Abbildung 4.4** Temperaturabhängiger Wärmefluss von DSC-Messungen für 40%MTHF in Tristylol bei unterschiedlichen Heizraten. Bei niedrigen Raten  $\leq 20$  K/min gibt es keinen Hinweis auf eine zweite Glasstufe; wird die Probe jedoch sehr schnell erwärmt, entwickelt sich eine zweite Stufe bei tiefen Temperaturen.



menten, separieren beide Glasstufen, wenn man die dynamische Asymmetrie  $\Delta T_g$  des Systems erhöht, und es ist zu beobachten, dass die Signalstärke<sup>1</sup> der Tief-Temperatur-Stufe anwächst, während die der Hoch-Temperatur-Stufe eher unverändert bleibt.

Neben der Zusammensetzung der Mischung und der dynamischen Asymmetrie auf präparativer Seite hat auch die gewählte Kühl-/Heizrate einen Einfluss auf die Sichtbarkeit der Glasübergänge in den DSC-Messungen. Abb. 4.4 zeigt vier Messungen mit verschiedenen Heizraten an ein und derselben Probe TS-40%MTHF, deren unterer Glasübergang ein vergleichsweise schwaches Signal liefert, welches jedoch verbessert werden kann, wenn man die Heizrate erhöht. Die gewählte Kühlrate entspricht in allen gezeigten Messungen jeweils dem Negativen der angegebenen Heizrate. Für  $dT/dt \leq 20$  K/min ist ausschließlich der obere Glasübergang erkennbar; für  $dT/dt \geq 30$  K/min werden zwei Glasstufen sichtbar, deren Signalstärke sich bei steigender Heizrate erhöht. Raten von 20 bis 40 K/min haben sich in der Praxis als sinnvoll und

<sup>1</sup>Die Signalstärke ist mit dem Unterschied der spezifischen Wärmekapazitäten oberhalb und unterhalb  $T_g$  korreliert.



**Abbildung 4.5** Frequenzabhängiger dielektrischer Verlust von drei Mischungen über einen weiten Temperaturbereich. Die kalorimetrisch-aktiven Prozesse  $\alpha$  und  $\alpha'$  sowie die  $\beta$ -Relaxation sind zu erkennen. (Links) TS-50%MTHF, als vierter Prozess erscheint die  $\delta$ -Relaxation bei tiefen Temperaturen im Frequenzfenster, Daten aus [154]; (Mitte) PS60k-50%MTHF, (Rechts) PMMA3k-40%MTHF. Durchgezogene Linien sind angepasste Modellfunktionen nach Gl. (3.30) und Gl. (3.32); beim  $\alpha$ -Prozess bei den tiefsten Temperaturen wurden Leitfähigkeitsbeiträge subtrahiert (s. dazu Abb. 4.5 im Anhang.).

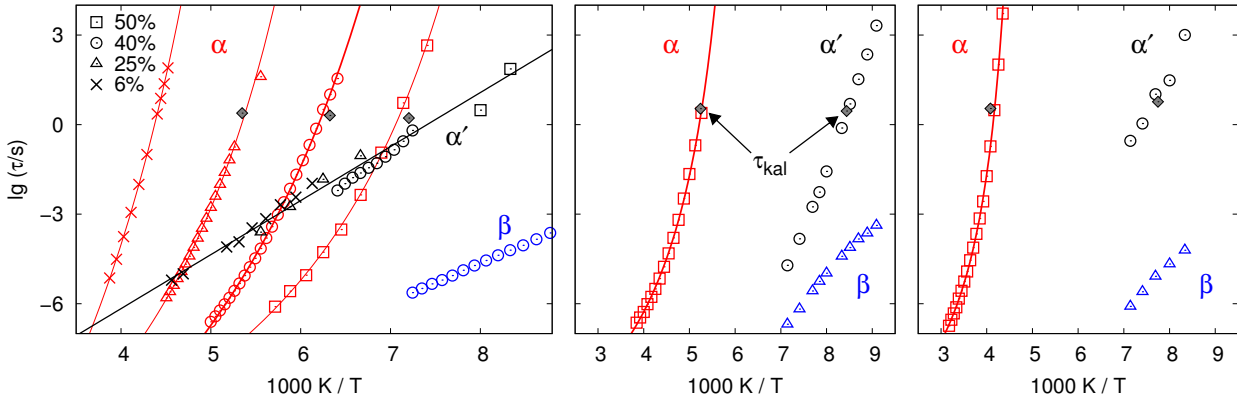
ausreichend erwiesen, um vorhandene Glasübergänge zu erkennen. Die ansteigende Stärke des Tieftemperatur-Glasübergangs mit höheren Kühl- und Heizraten unterstreicht nochmals die Homogenität der Mischungen, da man das Gegenteil, d. h. eine stärkere Tieftemperatur-Stufe bei niedrigen Raten, erwarten würde, sofern eine langsam fortschreitende Phasenseparation aufträte.

#### 4.2.1 Kalorimetrische Zeitkonstante und dielektrische Spektroskopie

Im Gegensatz zu kalorimetrischen Messungen, wo beide Komponenten mit vergleichbarer Stärke erscheinen, ist das Signal in dielektrischen Experimenten vom molekularen Dipolmoment anhängig. Eine Besonderheit der Styrol-MTHF Mischungen ist der signifikante Unterschied in den Dipolmomenten: Einem Wert von 0,123 Debye von Styrol [152] stehen 1,38 Debye für MTHF [153] gegenüber,<sup>2</sup> sodass sich ein Unterschied von mehr als einer Größenordnung ergibt. Die dielektrischen Relaxationsstärken betragen für MTHF – korrigiert um eine Temperaturabhängigkeit nach dem Curie-Gesetz –  $T \Delta\epsilon/100 K \approx 17,7$  und 0,8 für Tristyrol. Daher gibt ein dielektrisches Experiment an diesen Mischungen fast exklusiv die Reorientierungsdynamik der kleineren Moleküle wieder.

In Abb. 4.5 sind dielektrische Verlustspektren für drei verschiedene Mischungen dargestellt: TS-50%MTHF, PS60k-50%MTHF und PMMA3k-40%MTHF. Die entsprechenden mittleren Relaxationszeiten einiger Mischungen werden in Abb. 4.6 gezeigt, wobei  $\tau_\alpha(T)$  in allen Fällen einer typischen Vogel-Fulcher-Tammann-Temperaturabhängigkeit folgt. Im gewählten Temperatur- und Frequenzfenster sind neben der  $\alpha$ -Relaxation drei weitere dynamische Pro-

<sup>2</sup>Die angegebenen Dipolmomente beziehen sich auf die Gasphase, sodass intermolekulare Korrelationen bei der Messung ausgeschlossen werden. Es gilt der Umrechnungsfaktor 1 Debye =  $3,33564 \cdot 10^{-30}$  C m.



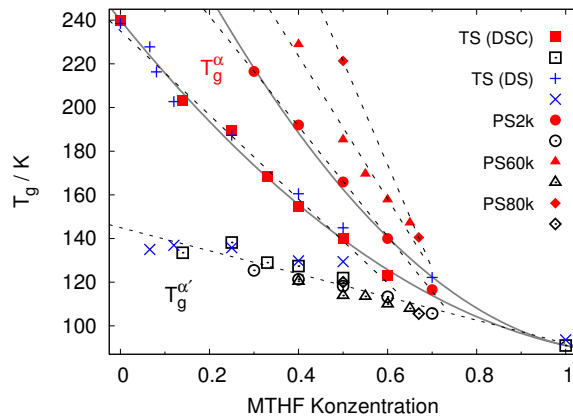
**Abbildung 4.6** Zeitkonstanten der  $\alpha$ -,  $\alpha'$ - und  $\beta$ -Relaxationen in unterschiedlichen Mischsystemen: (Links) TS-MTHF bei vier Konzentrationen, gleiche Symbole stehen für eine Konzentration, Auszug aus [154], (Mitte) PS60k-50%MTHF und (Rechts) PMMA3k-40%MTHF. Die Linien sind VFT-Kurven im Fall des  $\alpha$  Prozesses, für den  $\alpha'$  Prozess im TS-System ist ein Arrhenius-Gesetz als Hilfslinie gezeigt. Zusätzlich sind die kalorimetrischen Zeitkonstanten  $\tau_{\text{kal}}$  nach Gl. (4.1) aufgetragen.

zesse zu erkennen, wobei der langsamste als  $\alpha'$  und der schnelle als  $\beta$ -Relaxation bezeichnet wird. Bei sehr tiefen Temperaturen erscheint der schnelle  $\delta$ -Prozess im Frequenzfenster, der mit inneren Freiheitsgraden der MTHF-Moleküle verbunden ist [154], hier aber nicht weiter behandelt wird. An den  $\alpha$ -Prozess in  $\varepsilon''(\nu)$  wurde jeweils die Summe einer Modellfunktion nach Gl. (3.28) mit einer  $GG$ -Verteilung von Relaxationszeiten nach Gl. (3.30) und einem Term proportional zur inversen Frequenz, der Leitfähigkeitsbeiträge berücksichtigt, angepasst. Die Leitfähigkeit wurde schließlich von den Spektren subtrahiert, wie es im Anhang in Abb. A.2 exemplarisch für PS60k-50%MTHF gezeigt wird. Für alle weiteren Prozesse wurde die  $G_\beta$ -Verteilung nach Gl. (3.32) verwendet. Falls erforderlich, wurde die Summe zweier Funktionen angepasst.

Wie in den Abbildungen 4.5 und 4.6 (jeweils links) zu erkennen ist, findet eine Separation des  $\alpha'$ -Prozesses von der Hauptrelaxation ( $\alpha$ ) in TS-MTHF-Mischungen erst bei Temperaturen in der Nähe von oder unterhalb des oberen Glasübergangs statt, d. h., wenn  $\tau_\alpha \approx 10 - 100$  s. Der Prozess folgt einer Arrhenius-Temperaturabhängigkeit, wie z. B. für TS-6%MTHF zu erkennen ist, wo dieser über einen weiten Temperaturbereich verfolgt werden kann, und es ergibt sich eine Aktivierungsenthalpie von  $\Delta H_a/k_B \approx 4200$  K, die um einen Faktor vier bis sechs kleiner ist als typische Werte für die  $\alpha$ -Relaxation nahe  $T_g$ .

Um die Ergebnisse der kalorimetrischen Messungen mit denen anderer dynamischer Methoden vergleichen zu können, kann man eine kalorimetrische Zeitkonstante  $\tau_{\text{kal}}$  für jedes  $T_g$  berechnen. Wenn die zu Beginn von Kapitel 2.1 eingeführte *Deborah*-Zahl in Abhängigkeit eines äußeren Kontrollparameters, z. B. der Temperatur, den Wert 1 überschreitet, definiert dies den Glasübergang. Für eine definierte Kühl- oder Heizrate  $Q$  leitete Hodge damit die folgende Relation her [4]:

$$\tau_{\text{kal}} \approx \frac{R T_g^2}{\Delta H_{\text{eff}} Q} \quad (4.1)$$



**Abbildung 4.7** Konzentrationsabhängige Glasübergangstemperaturen aus DSC-Messungen für alle untersuchten Polystyrol-MTHF-Mischungen. Die unteren  $T_g$ s aller Mischungen sowie das  $T_g$  von reinem MTHF liegen näherungsweise auf einer gemeinsamen Geraden und die oberen Mischungs- $T_g$ s fallen jeweils auf eine Gerade, die beim  $T_g$  des verwendeten Polymers beginnt (gestrichelte Linien). Für TS-MTHF und reines MTHF sind zusätzlich Werte aus dielektrischen Messungen gezeigt. Die grauen Kurven entsprechen einem empirischen Modell (siehe Kapitel 4.2.2).

mit der idealen Gaskonstanten  $R$ . Die effektive Aktivierungsenergie<sup>3</sup> bei  $T_g$ ,  $\Delta H_{\text{eff}} = \frac{d \ln \tau}{d(1/T)}$ , wird über die Temperaturabhängigkeit der strukturellen Relaxationszeiten abgeschätzt, die z. B. aus der dielektrischen Spektroskopie gewonnen werden können. Die Temperatur  $T(\tau_{\text{kal}})$ , bei der der entsprechende dynamische Prozess die Relaxationszeit  $\tau_{\text{kal}}$  erreicht, wird dann als „dielektrisches  $T_g$ “ bezeichnet.

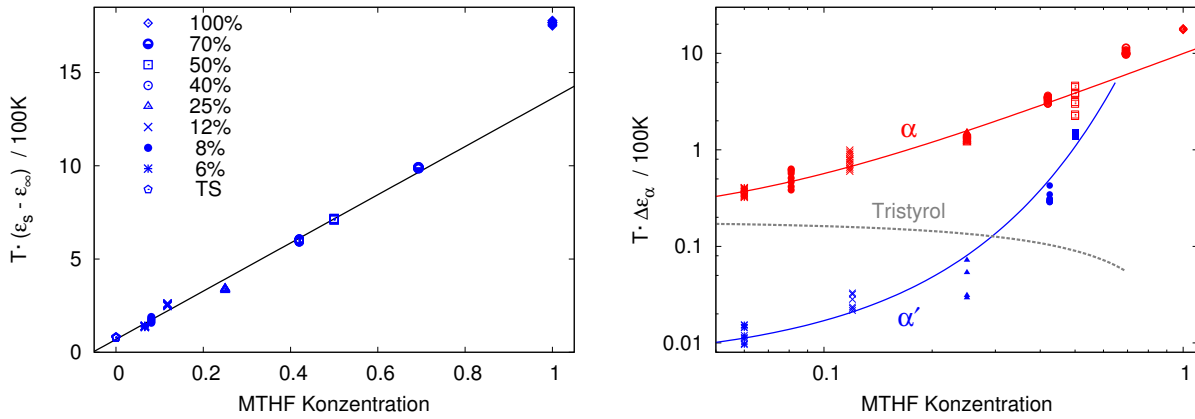
Für alle untersuchten TS-MTHF-Mischungen wurde das dielektrische  $T_g$  des  $\alpha$  und des  $\alpha'$ -Prozesses bestimmt und zusammen mit den kalorimetrischen Glasübergangstemperaturen in Abb. 4.7 aufgetragen. Es zeigt sich, dass der untere Glasübergang gerade mit einem dynamischen Prozess, der  $\alpha'$ -Relaxation, in den dielektrischen Spektren korrespondiert. Da Sekundärrelaxationen in der Regel nicht kalorimetrisch aktiv sind [155], ist demzufolge die Namensgebung des  $\alpha'$ -Prozesses gerechtfertigt. Der zugrunde liegende molekulare Mechanismus wird weiter unten näher untersucht. In Abb. 4.7 sind desweiteren die kalorimetrischen  $T_g$ s aller untersuchten Mischungen von Polystyrol verschiedener Kettenlänge mit MTHF gezeigt. Während der obere Glasübergang  $T_g^\alpha$  stark mit dem Molekulargewicht des Polymers skaliert und für  $c_{\text{MTHF}} \rightarrow 0$  gegen das  $T_g$  des reinen Polymers strebt, kondensieren alle unteren Glasübergangstemperaturen  $T_g^{\alpha'}$  auf einer gemeinsamen Geraden, die erstaunlicherweise unabhängig vom Molekulargewicht des Polymers ist. Auf dieser Geraden liegt ebenfalls das  $T_g$  von reinem MTHF.<sup>4</sup> Bei einer Konzentration von etwa 70% MTHF und darüber verschmelzen beide Prozesse und die entsprechenden Glasstufen, sodass in diesem Konzentrationsbereich nur ein  $T_g$  sichtbar ist.

### Dielektrische Relaxationsstärken

Um den molekularen Ursprung und das Zusammenspiel der verschiedenen Relaxationen zu ergründen, lohnt es sich, die entsprechende Relaxationsstärke  $\Delta \varepsilon_i$  jedes einzelnen Prozesses zu betrachten. Da die Verteilung der Relaxationsstärken der einzelnen Komponenten in den Styrol-MTHF-Mischungen eindeutig gegeben ist und zu Gunsten des MTHF ausfällt, ist dieses System aufgrund einer vergleichsweise einfachen Interpretation der Ergebnisse zu bevorzugen.

<sup>3</sup>  $\Delta H_{\text{eff}}$  müsste hier streng genommen aus Messungen mit temperatur-modulierter DSC bestimmt werden.

<sup>4</sup> Die kalorimetrische Glasübergangstemperatur von MTHF ( $T_g = 91$  K) ist der Literatur entnommen [156]. Das dielektrische  $T_g$  wurde aus den Messungen von Qi et al. [157] abgeleitet.



**Abbildung 4.8** (Links) Gesamte dielektrische Relaxationsstärke aller TS-MTHF-Mischungen, gewonnen aus der statischen dielektrischen Konstante auf der Niederfrequenzseite der  $\alpha$ -Relaxation in  $\epsilon'$  und korrigiert um eine Temperaturabhängigkeit nach dem Curie-Gesetz. Für jede Konzentration sind alle zur Verfügung stehenden Daten gezeigt, die jeweils nahezu deckungsgleich aufeinander fallen. (Rechts) Dielektrische Relaxationsstärke der  $\alpha$ - und  $\alpha'$ -Relaxationen aller TS-MTHF-Mischungen. Die durchgezogenen Hilfslinien dienen der Anschaulichkeit. Die gestrichelte Linie repräsentiert den erwarteten Beitrag der Tristyrol-Moleküle zur Relaxationsstärke. Abbildungen nach [154].

gen gegenüber Styrol-Picolin, oder PMMA-Mischungen. Die Verfügbarkeit von hochreinem Tristyrol als destilliertes Produkt mit einer weitgehend eliminierten ionischen Verunreinigungen, was für die dielektrische Spektroskopie einen großen Vorteil darstellt und zumeist ein Problem bei kommerziell erwerbbaaren Oligo-/Polymeren ist, qualifiziert die Tristyrol-MTHF-Mischungen besonders für diese Messungen. Die folgende Darstellung orientiert an bereits veröffentlichten Resultaten [154]. Ein wesentlicher Teil der dielektrischen Messungen am TS-MTHF-System entstand dabei im Rahmen der Diplomarbeit von Philipp Gutfreund [158].

Wie bereits in Kapitel 3.3.1 beschrieben, wird die Ausrichtung der molekularen Dipole im elektrischen Wechselfeld durch die thermische Bewegung behindert, sodass mit steigender Temperatur ein verringertes Signal zu erwarten ist. Im einfachsten Fall folgt die Relaxationsstärke einem Curie-Gesetz. Da die verschiedenen dynamischen Prozesse wegen ihres individuell unterschiedlichen temperaturabhängigen Gewichts aber nicht isoliert betrachtet werden können, muss zunächst die Gesamt-Relaxationsstärke  $\Delta\epsilon_{\text{ges}}$  aller Relaxationen untersucht werden. Eine Auftragung der um die Curie-Temperaturabhängigkeit korrigierten Gesamt-Relaxationsstärke  $T \cdot \Delta\epsilon_{\text{ges}}$  aller gemessenen TS-MTHF-Mischungen für alle verfügbaren Temperaturen oberhalb  $T_g$  ist in Abb. 4.8(links) gezeigt. Um zu gewährleisten, dass  $\Delta\epsilon_{\text{ges}}$  die Beiträge aller Prozesse enthält, wurde die induzierte Polarisation  $\epsilon_\infty$  aus  $\epsilon'(\nu)$ , dem Realteil der dielektrischen Funktion, bei den tiefsten Temperaturen abgeschätzt und in erster Näherung als temperaturunabhängig angenommen. Dann wurde die statische Permittivität  $\epsilon_s(T)$  aus dem Niederfrequenz-Limit der  $\alpha$ -Relaxation in  $\epsilon'(\nu)$  bestimmt und schließlich  $T \cdot (\epsilon_s(T) - \epsilon_\infty)$  in Abb. 4.8(links) aufgetragen. Für eine Konzentration fallen jeweils alle Punkte zu verschiedenen Temperaturen zusammen, was eine gute Erfüllung des Curie-Gesetzes belegt. Desweiteren steigt die korrigierte Gesamt-Relaxationsstärke linear mit der MTHF-Konzentration in den

Mischungen an, wie man dies im einfachsten Fall erwarten würde. Lediglich die Relaxationsstärke von reinem MTHF übersteigt den aus der Extrapolation niedrigerer Konzentrationen erwarteten Wert um etwa 25%. Dies ist wahrscheinlich mit nicht verschwindenden Kirkwood-Korrelationen<sup>5</sup> in reinem MTHF zu begründen, welche in den Mischungen zumindest teilweise zerstört werden.

Nun kann man die um die triviale Temperaturabhängigkeit korrigierte Relaxationsstärken der  $\alpha$ - und  $\alpha'$ -Relaxationen vergleichen. In Abb. 4.8(rechts) ist  $T \cdot \Delta\epsilon_\alpha$  bzw.  $T \cdot \Delta\epsilon_{\alpha'}$  aufgetragen, und man erkennt, dass jeder Prozess eine zusätzliche nicht-triviale Temperaturabhängigkeit jenseits des Curie-Gesetzes aufweist, da die Punkte für eine Konzentration nicht mehr deckungsgleich zusammenfallen. Für den  $\alpha$ -Prozess ist diese Beobachtung durch die Temperaturabhängigkeit des starken  $\beta$ -Prozesses zu erklären, dessen Relaxationsstärke oberhalb  $T_g$  deutlich ansteigt (s. Abb. 4.5[links]), weil der kleine Reorientierungswinkel der  $\beta$ -Relaxation mit der Temperatur ansteigt und immer mehr Relaxationsstärke vom isotropen  $\alpha$ -Prozess übernimmt, wie dies für reine Glasbildner bekannt ist [16, 159]. Da der  $\alpha'$ -Prozess im TS-MTHF-System bei niedrigen Konzentrationen so schwach wird, ist eine detaillierte Analyse der Temperaturabhängigkeit der Relaxationsstärken im TS-MTHF-System äußerst schwierig. Diese Betrachtung wird daher später ausführlich in Kapitel 4.4.2 auf Seite 83 an einer besser geeigneten Polystyrol60k-MTHF-Mischung mit stärkerem dynamischen Kontrast durchgeführt.

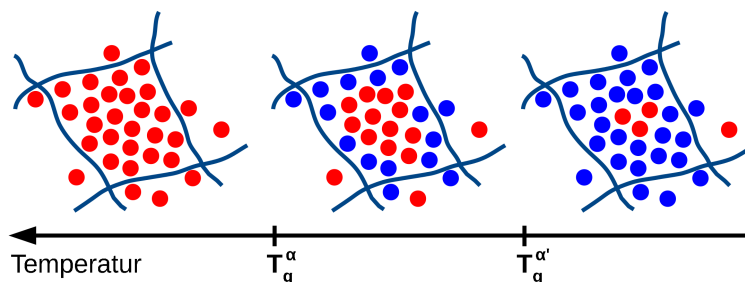
Während  $\Delta\epsilon_\alpha$  näherungsweise linear mit der Konzentration ansteigt, variiert  $\Delta\epsilon$  der  $\alpha'$ -Relaxation stark und nimmt von etwa  $0,5 \cdot \Delta\epsilon_\alpha$  bei  $c = 0,5$  auf etwa  $0,03 \cdot \Delta\epsilon_\alpha$  bei niedrigen Konzentrationen ab. Wenn man nun die erhaltenen  $\Delta\epsilon$ -Werte mit dem erwarteten Beitrag der Tristyrol-Moleküle (gestrichelte Linie in Abb. 4.8) vergleicht, ist offensichtlich, dass die kleinen MTHF-Moleküle an beiden Relaxationen teilhaben. Insbesondere ist die naheliegende Vorstellung unhaltbar, dass die langsame  $\alpha$ -Relaxation ausschließlich den Tristyrol-Molekülen und der schnelle  $\alpha'$ -Prozess den MTHF-Molekülen zuzuschreiben ist, weil  $\Delta\epsilon_\alpha$  stets das maximale Tristyrol-Signal übersteigt. Letzteres ergibt sich in Abhängigkeit von der MTHF-Konzentration  $c$  und mit der Relaxationsstärke des  $\alpha$ -Prozesses  $\Delta\epsilon_\alpha^{\text{TS}} = 0,18$  [158] zu  $0,18 \cdot (1 - c)$ , wie in Abb. 4.8(rechts) durch die gestrichelte Kurve gezeigt. Die beiden Zeitskalen und  $T_g$ s können daher nicht exklusiv mit der Dynamik jeweils einer Komponente identifiziert werden, wie dies in der Literatur häufig für dynamisch asymmetrische, binäre Systeme unterstellt wird [30]. Vielmehr existieren scheinbar zwei verschiedene, dynamisch unterscheidbare Arten kleiner Moleküle, vergleichbar mit dem experimentellen Befund für Moleküle in porösen Materialien, wo verschiedene Mobilitäten abhängig vom Abstand des Moleküls zur Porenwand existieren [160, 161].

Das experimentell gefundene dynamische Verhalten ist in Abb. 4.9 für verschiedene Temperaturen skizziert. Die Linien symbolisieren die Polymerketten, während die kleinen Moleküle in eine schnelle Sorte (rote Kreise) und eine langsame Sorte (blaue Kreise), die der Bewegung der Polymerketten folgt, unterschieden werden. Abb. 4.9 entspricht einem mit den bis-

<sup>5</sup>Kirkwood-Korrelationen bezeichnen eine zusätzliche Korrelation der Positionen und/oder Orientierungen permanenter molekularer Dipole, die durch Wasserstoffbrückenbindungen, sterische Hinderung usw. entstehen. Der Kirkwood-Korrelationsfaktor in der Kirkwood-Fröhlich-Gleichung ist größer/kleiner als 1, wenn die Dipole eine parallele/antiparallele Ausrichtung bevorzugen.



**Abbildung 4.9** Skizzierung einer binären Mischung mit zwei Glasübergangstemperaturen. Bei tiefen Temperaturen frieren immer mehr kleine Moleküle aus und folgen der Bewegung der langsamen Komponente oder führen eine stark eingeschränkte Bewegung aus.



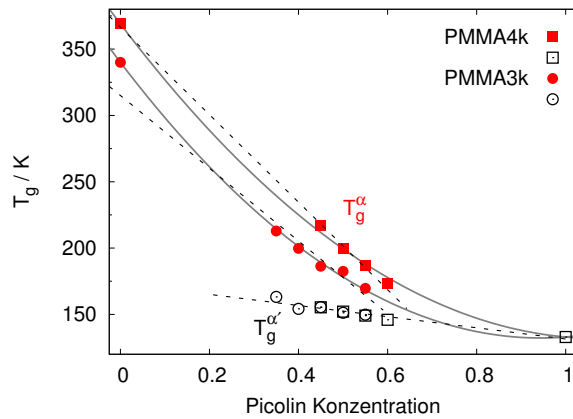
her vorgestellten Messungen konformen Bild. Neuere NMR-Messungen (siehe Kapitel 4.4.3) zeigen jedoch, dass die langsame Spezies der kleinen Komponente nur einen äußerst schwachen Beitrag eines Pake-Spektrums produziert [162]. Es scheint daher möglich, dass diese langsamen kleinen Moleküle zwar nicht mehr isotrop reorientieren, sich aber in räumlich eingeschränkter Geometrie um einen vergleichsweise großen Restwinkel bewegen können. In diesem Zusammenhang ist zu beachten, dass die für die NMR relevante  $P_2$ -Orientierungskorrelationsfunktionen bereits bei Rotationen um kleinere Winkel ( $\approx 55^\circ$ ) auf Null abfällt, als dies bei der  $P_1$ -Korrelationsfunktionen in der Dielektrik der Fall ist (siehe dazu Kapitel 3.3.2). In der Dielektrik kann folglich noch eine Rest-Relaxationsstärke verbleiben, wenn die NMR-Korrelationen bereits zerfallen ist.

Eine ausführliche Diskussion aller Sekundärprozesse im TS-MTHF-System, deren spektraler Form und die Verknüpfung mit Prozessen in den reinen Komponenten findet sich in der Literatur [154].

#### 4.2.2 Zwei Glasübergänge in dynamisch asymmetrischen Mischungen – ein universelles Konzept

Die ausführliche Untersuchung diverser Polystyrol-MTHF-Mischungen mit variierenden Molekulargewichten und Konzentrationen mittels dynamischer Differenzkalorimetrie und dielektrischer Spektroskopie ergab äußerst interessante Ergebnisse, die zu einem neuen aber konsistenten Bild führen, in dem das Verhalten dynamisch asymmetrischer binärer Glasbildner mit zwei Glasübergängen besser verstanden werden kann. Dass diese Erkenntnisse durchaus universellen Charakter haben könnten, wird durch Resultate in anderen Mischungssystemen mit großem  $\Delta T_g$  bekräftigt. In Abb. 4.10 sind die sich aus DSC-Messungen ergebenden Glasübergangstemperaturen für PMMA-Picolin-Mischungen ( $\Delta T_g > 200$  K) in Abhängigkeit der Zusammensetzung für zwei verschiedene PMMA-Molekulargewichte sowie die  $T_g$ s der reinen Komponenten aufgetragen. Eine exemplarische DSC-Kurve für PMMA4k-45%Picolin wurde bereits in Abb. 4.2(rechts) gezeigt; für alle im mittleren Konzentrationsbereich untersuchten Proben konnten zwei separate Glasübergänge identifiziert werden. Aus Abb. 4.10 ergibt sich qualitativ dasselbe Bild wie für Polylstyrol-MTHF-Mischungen in Abb. 4.7: Das obere Mischungs- $T_g$  skaliert mit dem Molekulargewicht des verwendeten PMMA und strebt für Konzentrationen  $c \rightarrow 0$  gegen das  $T_g$  des reinen Polymers. Der untere Glasübergang der Mischung ist hingegen nur schwach konzentrationsabhängig und praktisch unabhängig vom Molekulargewicht. An dieser Stelle sei angemerkt, dass auch in PMMA-MTHF-Mischungen ( $\Delta T_g > 250$  K), die





**Abbildung 4.10** Konzentrationsabhängige Glasübergangstemperaturen aus DSC-Messungen für Mischungen von PMMA3k bzw. PMMA4k mit Picolin. Es ergibt sich qualitativ das gleiche Bild wie für das Polystyrol-MTHF-System in Abb. 4.7. Die grauen Kurven entsprechen dem Modell von Gordon et al. [163].

im mittleren Konzentrationsbereich ebenso zwei Glasübergänge zeigen (siehe exemplarisch Abb. 4.2[Mitte]), eine vergleichbare Konzentrationsabhängigkeit der Mischungs- $T_g$ s wie in den Abbildungen 4.7 und 4.10 gefunden werden konnte

In den beiden Mischungssystemen PS-MTHF und PMMA-Picolin, die sich in der Auswahl der Komponenten deutlich unterscheiden, die sich aber jeweils durch eine starke dynamische Asymmetrie auszeichnen, konnten zwei Glasübergänge gefunden werden, wobei die entsprechenden  $T_g$ s dem qualitativ gleichen Verhalten folgen. Mit der Bestimmung der Konzentrationsabhängigkeit der Glasübergangstemperaturen in binären Mischungen befassen sich zahlreiche Studien (z. B. [164]) und diverse Modelle wurden vorgeschlagen, um das  $T_g$  einer Mischung vorherzusagen (Für eine Zusammenstellung gebräuchlicher Modelle siehe [165]). Dabei wird vorausgesetzt – ohne dies explizit zu erwähnen –, dass die Mischung nur ein Glasübergang zeigt. Es existieren Gleichungen ohne freie Parameter, die nur die  $T_g$ s der Komponenten enthalten, wie z. B. die Fox-Gleichung, und andere, die bis zu drei Anpassungsparameter enthalten. Eine empirische Relation, die die Datensätze verschiedener Mischungen gut beschreiben kann, ist [163]

$$T_g^{mix}(c) = cT_g^A + (1 - c)T_g^B + c(1 - c)K, \quad (4.2)$$

wobei  $T_g^i$  der Glasübergangstemperatur der reinen Komponente  $i$  und  $c$  der Konzentration entspricht.  $K$  ist ein freier Parameter. Gl. (4.2) kann an die gemessenen Daten für PS-MTHF und PMMA-Picolin angepasst werden und es zeigt sich in den Abbildungen 4.7 und 4.10, dass die Konzentrationsabhängigkeit des oberen  $T_g$ s der Mischungen erstaunlich gut wiedergegeben wird (graue Kurven). Dabei ergeben sich folgende Werte für  $K$ : -104 (TS-MTHF) und -192 (PS2K-MTHF) sowie -233 (PMMA3k-Picolin) und -206 (PMMA4k-Picolin).

Es ist zu vermuten, dass in vielen Mischsystemen lediglich das Verhalten des oberen Glasübergangs untersucht wird, und dass ein eventuell auftretendes zweites  $T_g$  bei tiefen Temperaturen vernachlässigt wird. Dies kann zwei Gründe haben: Entweder tritt tatsächlich nur ein  $T_g$  auf, da etwa  $\Delta T_g$  nicht groß genug ist, oder es war nicht möglich, das zweite  $T_g$

mit der experimentellen Apparatur aufzulösen. Es spricht jedoch vieles dafür, dass die charakteristische Konzentrationsabhängigkeit der Mischungs- $T_g$ s in den Abbildungen 4.7 und 4.10 ein universelles Verhalten wiedergibt, da dieses in Ansätzen auch für weitere Systeme mit großem  $\Delta T_g$  beobachtet werden konnte [41, 43, 45, 46]. Dabei handelt es sich um Polystyrol-Mischungen mit Toluol [43] (siehe nebenstehende Abbildung) und verschiedenen Alkyl-Phtalaten [45, 46], sowie eine Mischung zweier Polymere mit stark variierendem Molekulargewicht [41]. Die Abhängigkeit beider Mischungs- $T_g$ s vom Molekulargewicht des Polymers wurde jedoch bisher nach bestem Wissen nicht systematisch untersucht und geht über bekannte Zusammenhänge hinaus.

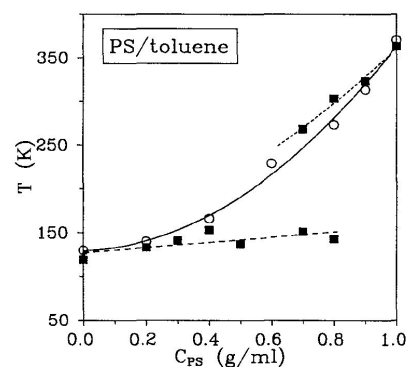


Abbildung von Floudas et al. [43]. Aufgetragen sind die beiden  $T_g$ s gegen die PS-Konzentration aus zwei verschiedenen Messreihen.

### **Zwei Glasübergänge – Kein Polymer-Effekt!**

Im Zusammenhang mit dem experimentellen Befund, dass zwei  $T_g$ s in mischbaren binären Systemen auftreten, entsteht in der Literatur das Bild, dass es sich hierbei um einen Polymer-Effekt handelt. Durch die Verwendung einer hochpolymeren Komponente ist es sicherlich einfach, eine starke dynamische Asymmetrie in einer Mischung herzustellen; daher resultiert die überwältigende Mehrheit von Veröffentlichungen zu diesem Thema aus der Untersuchung von Systemen, in denen zumindest eine Komponente ein Polymer ist. Das Selbstkonzentrationsmodell (siehe dazu Kapitel 2.2.2 auf Seite 14), welches lokal unterschiedliche strukturelle Relaxationen erklärt, basiert letztlich auf zwei Polymereigenschaften, der Konnektivität und der Kuhnlänge. Entgegen dieser verbreiteten Auffassung, zeigen die Experimente am Tristyrol-MTHF-System in diesem Kapitel 4.2, dass zwei separate Glasübergänge und zwei strukturelle Relaxationen auch in niedermolekularen Mischungen auftreten. Tristyrol hat ein Molekulargewicht von 370 g/mol und eine Kettenlänge, die kürzer als die entsprechende Kuhnlänge ist [166]; damit ist Tristyrol als niedermolekulare Komponente und nicht als Polymer aufzufassen. Kürzlich wurden in einer weiteren niedermolekularen Mischung (Toluol in Polychlor-Biphenyl) über zwei separate strukturelle Relaxationen in dielektrischen Spektren berichtet, ohne dass allerdings die Aussagekraft der Ergebnisse durch DSC-Messungen bestärkt wurde [68].

---

### 4.3 Selektive Untersuchung der Komponentendynamik

---

Der Einsatz unterschiedlicher, selektiver Messmethoden eröffnet die Möglichkeit, in Mischsystemen gezielt die Dynamik einer Komponente oder einer Molekülgruppe exklusiv zu untersuchen. So kann man etwa bei der Neutronenstreuung an organischen Proben den inkohärenten Wirkungsquerschnitt bestimmter Komponenten durch Substitution der Wasserstoff-Atome durch Deuterium soweit reduzieren, dass die inkohärente Streuung fast ausschließlich an den „protonierten“ Komponenten oder Molekülgruppen stattfindet und so deren Dynamik selektiv analysiert werden kann. Von besonderem Interesse in der Physik der Gläser ist aber meist weniger die Kurzzeitdynamik auf ns oder ps-Skala, die in der Neutronenstreuung untersucht wird, sondern vielmehr die molekulare Bewegung in der Nähe des Glasübergangs. Die depolarisierte dynamische Lichtstreuung (DDLs) und die dielektrische Spektroskopie (DS) haben gerade in diesem relevanten dynamischen Bereich ein großes gemeinsames Zeit- bzw. Frequenzfenster, das sich über mindestens neun Dekaden erstreckt, und die beiden Methoden sind insofern selektiv, als zwar beide die molekulare Reorientierung untersuchen, aber dabei an unterschiedliche Eigenschaften der Moleküle koppeln. DDLs ist in Abwesenheit von wechselwirkungs-induzierten Effekten sensitiv auf die Reorientierung des anisotropen Anteils des Polarisierbarkeitstensors, während DS die Ausrichtung von permanenten molekularen Dipolen untersucht.

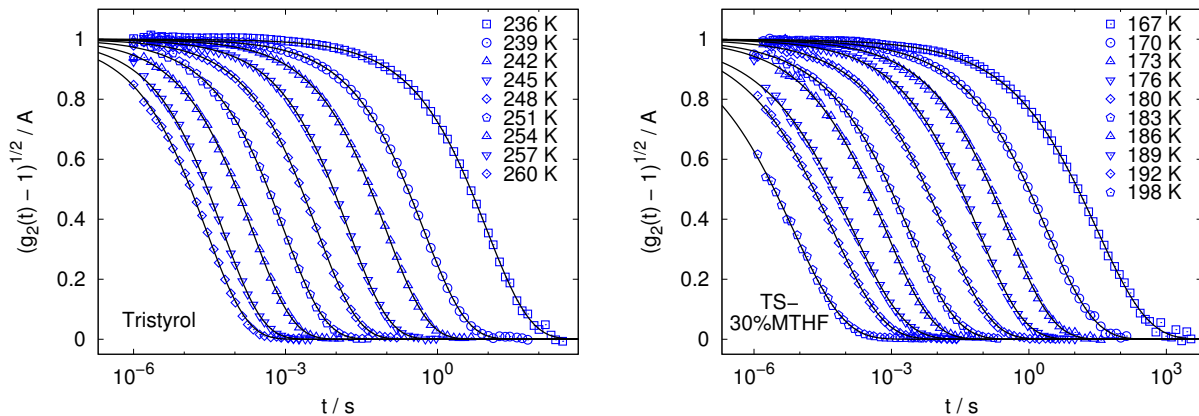
Zur Untersuchung der Komponentendynamik in den Styrol-MTHF-Mischungen sind die DDLs und die DS quasi komplementär, da MTHF zwar ein starkes permanentes Dipolmoment aber keine nennenswerte optische Anisotropie<sup>6</sup> besitzt und andererseits Styrol aufgrund der aromatischen Molekülgruppe zwar optisch anisotrop ist, aber nur ein schwaches permanentes Dipolmoment aufweist. Bei den folgenden Betrachtungen muss jedoch stets beachtet werden, dass diese beiden experimentellen Methoden verschiedene Orientierungskorrelationsfunktionen messen, siehe dazu Kapitel 3.3.2.

Für zwei Styrol-MTHF-Mischungen wurden die dielektrischen Verlustspektren, die die Reorientierungsdynamik der MTHF-Moleküle wiedergeben, bereits in Abb. 4.5 gezeigt. Die Komponentendynamik dieser Proben und einiger weiterer wurden jenseits der DS auch mit der DDLs untersucht; es handelt sich dabei um folgende Mischungen:

- reines Tristyrol
- Tristyrol-30%MTHF
- Tristyrol-50%MTHF
- Tristyrol-30%Picolin
- Polystyrol60k-50%MTHF

---

<sup>6</sup>Mit der verwendeten Apparatur zur dynamischen Lichtstreuung war es nicht möglich, Korrelationsfunktionen in depolarisierter Geometrie von reinem MTHF geringfügig über dessen  $T_g$  – im Temperaturbereich von 90 K bis 100 K – aufzunehmen. Die optische Anisotropie von MTHF ist daher als äußerst schwach anzusehen und kann insbesondere in den Mischungen mit Styrol vernachlässigt werden.



**Abbildung 4.11** Autokorrelationsfunktionen gemessen mit dynamischer Lichtstreuung für reines Tristyrol (links) und Tristyrol-30%MTHF (rechts). Die Intensitäts-Autokorrelationsfunktion wurde mittels der Siegert-Relation in die Feld-AKF umgerechnet. Die Daten sind auf die Amplitude  $A$  einer angepassten Kohlrausch-Williams-Watts-Funktion normiert und um das Afterpulsing bei kurzen Zeiten korrigiert (s. Kapitel 3.1.2 auf S. 36 und Abb. A.3 im Anhang).

Die Korrelationsfunktionen aus der DDLS für zwei ausgewählte Systeme, Tristyrol und TS-30%MTHF, sind in Abb. 4.11 gezeigt. Im gesamten Temperaturbereich werden breite Korrelationsfunktionen gefunden. Einen Vergleich der DS- und DDLS-Messungen für TS-30%Picolin findet man in Abb. A.1 im Anhang. Bei dieser Mischung ist zu beachten, dass Picolin aufgrund der delokalisierten Elektronen eine optische Anisotropie aufweist, und somit die DDLS nicht mehr selektiv die Styrol-Dynamik untersucht, sondern auch einen Beitrag der Picolin-Moleküle erfährt.

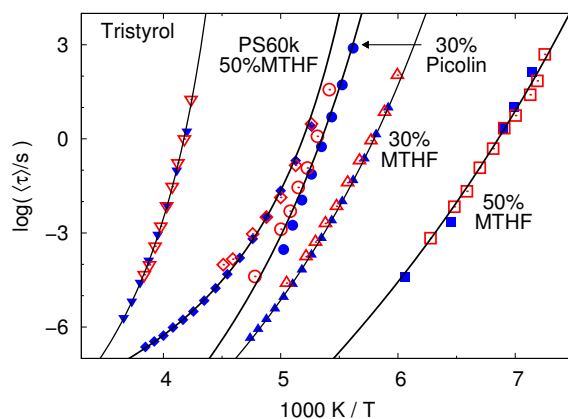
Zur Bestimmung der Relaxationszeiten, die sich aus den jeweiligen Messkurven ergeben, wurden adäquate phänomenologische Funktionen an diese angepasst: Im Fall der DDLS ist dies eine Kohlrausch-Williams-Watts-Funktion und für die DS-Messungen die in Kapitel 3.6 eingeführte generalisierte Gammaverteilung (GG) Gl. (3.30). Wird statt einer KWW-Funktion an die DDLS-Messungen eine GG-Verteilung angepasst, zeigt sich, dass beide Funktionen die Daten mit gleicher Qualität beschreiben. Die Relaxationszeiten aus beiden Modellen sind praktisch identisch. Die KWW- und GG-Formparameter, die in der Regel nur eine schwache Temperaturabhängigkeit zeigen, sind in Tab. 4.2 gegeben. Daraus ergeben sich die mittleren Relaxationszeiten gemäß Gl. (3.27) und Gl. (3.31), die in Abb. 4.12 aufgetragen sind.

Ebendort zeigt sich, dass die Relaxationszeiten beider experimenteller Methoden gut übereinstimmen. Für reines Tristyrol ist die Koinzidenz der Zeitkonstanten nur auf den ersten Blick ein triviales Resultat, da DDLS und DS unterschiedliche Orientierungs-Korrelationsfunktionen messen. In diesem Fall lässt sich daraus eine Auskunft über den stochastischen Prozess der Reorientierung ableiten, der für Tristyrol im untersuchten Temperaturbereich einer uniformen Sprungwinkel-Verteilung mit zufälliger Sprungabfolge zu entsprechen scheint. Siehe dazu Kapitel 3.3.2 und die dort angeführten Referenzen.

Komplexer ist die Interpretation dieser Ergebnisse für die Mischsysteme. Hier zeigt sich insbesondere für die Tristyrol-MTHF-Mischungen (30% und 50%) eine gute Übereinstimmung

**Tabelle 4.2** Formparameter der phänomenologischen Fit-Funktionen: Exponent  $\beta_{\text{KWW}}$  einer Kohlrausch-Williams-Watts-Funktion im Fall der Korrelationsfunktionen aus der depolarisierten dynamischen Lichtstreuung und die Parameter  $\alpha$  und  $\beta$  der verallgemeinerten Gamma-Verteilung Gl. (3.30).  $\alpha$  wurde für eine gegebene Mischung jeweils konstant gehalten,  $\beta$  frei variiert. Sofern eine Temperaturabhängigkeit der Parameter zu erkennen ist, entsprechen die zuerst genannten Werte den tieferen Temperaturen nahe  $T_g$ .

		Tristylrol	TS-30%MTHF	TS-50%MTHF	TS-30%Picolin	PS60k-50%MTHF	MTHF
DDLS	$\beta_{\text{KWW}}$	0,49	0,41	0,31	0,34-0,4	0,3-0,4	
	$\alpha^{\text{DDLS}}$	0,7	0,7	0,7			
	$\beta^{\text{DDLS}}$	0,58	0,4	0,23			
DS	$\alpha^{\text{DS}}$	2	0,7	0,55	1	0,3	10
	$\beta^{\text{DS}}$	0,5-0,7	0,17-0,3	0,1-0,2	0,28-0,07	0,2-1,3	0,85



**Abbildung 4.12** Vergleich der mittleren Relaxationszeiten der Hauptrelaxation aus depolarisierter dynamischer Lichtstreuung (DDLS, offene rote Symbole) und dielektrischer Spektroskopie (DS, blaue geschlossene Symbole) für reines Tristylrol sowie Mischungen mit 30% und 50% MTHF und 30% Picolin. Weiterhin ist der Vergleich für PS60k-50%MTHF gezeigt. An die Messdaten ist jeweils eine Vogel-Fulcher-Tammann-Funktion angepasst.

der DDLS und DS Relaxationszeiten, während die Diskrepanz für die weiteren Systeme ihre Ursache wohl vorrangig in der aufwändigen Probenpräparation und der äußerst schwierigen experimentellen Ausführung der Lichtstreu-Messungen hat. Die Präparation staubfreier, hochviskoser Proben ist eine große Herausforderung, da die Mischung nicht gefiltert werden kann und daher die Komponenten zuvor bestmöglich von Verunreinigungen befreit werden müssen. Kommerziell erhältliche Polymere sind für diese Messungen leider nicht optimiert. Aus diesen Gründen beträgt die Ungenauigkeit der DDLS-Zeitkonstante für TS30%Picolin und PS60k-50%MTHF etwa eine Symbolgröße auf der  $\log \tau$ -Achse in der gewählten Auftragung. Für eine quantitative Auswertung werden lediglich die TS-MTHF-Mischungen herangezogen. Hier sind folgende Punkte zu beachten:

1. Für TS-30%MTHF wurde ein Teil der Probe, nachdem diese in der DDLS vermessen wurde, in eine Messzelle für die DS umgefüllt, um die Unsicherheit bezüglich der Konzentration zu minimieren.
2. Für TS-50%MTHF existieren mehrere unabhängige DS-Messungen, die von der hier gezeigten teilweise zu kürzeren Zeiten bzw. tieferen Temperaturen abweichen (vgl. z. B. Abb. 4.6[links]). Die hier dargestellten Relaxationszeiten stimmen am besten mit denen aus der DDLS überein. In der Variationsbreite der DS-Zeitkonstanten spiegelt sich die Unsicherheit in der Konzentration wider.

3. Die Messung der absoluten Proben­temperatur ist in beiden Messapparaturen bis auf wenige Zehntelkelvin genau. Diese Ungenauigkeit entspricht etwa dem horizontalen Abstand der DDLS und DS-Punkte für TS-30%MTHF, sodass diese Relaxationszeiten im Rahmen des Messfehlers als identisch anzusehen sind.
4. Bei Übereinstimmung der Relaxationszeiten beider komponentenselektiver Methoden bleibt letztendlich noch eine Unbestimmtheit, die den Grad des in der entsprechenden Orientierungs-Korrelationsfunktion vorkommenden Legendre-Polynoms betrifft. Für den Fall zufälliger Reorientierung und einer uniformen Sprungwinkelverteilung ist die Dynamik beider Komponenten beim  $\alpha$ -Prozess tatsächlich identisch; liegt der molekularen Dynamik eine bei kleinen Winkeln lokalisierte Sprungwinkelverteilung zugrunde, können die DS- und DDLS-Relaxationszeiten maximal um einen Faktor 3 differieren, d. h.  $\tau_{DS} = 3\tau_{DDLS}$ . Im Grenzfall bedeutet dies, dass die  $\alpha$ -Relaxation der kleinen Moleküle maximal um einen Faktor 3 schneller sein kann als die  $\alpha$ -Relaxation der größeren Moleküle, sofern die experimentell bestimmten Zeitkonstanten übereinstimmen.

Für die am  $\alpha$ -Prozess teilnehmenden Moleküle beider Komponenten ist demzufolge keine signifikante Entkopplung der Dynamik festzustellen. Vielmehr zeichnet sich auf Basis der hier vermessenen Mischsysteme das Bild ab, dass große (TS, PS60k) und kleine Moleküle (MTHF, Picolin) eine gemeinsame strukturelle Relaxation ausführen, und dass ein Teil der kleinen Moleküle beim oberen Glasübergang zusammen mit der Matrix „einfriert“ (siehe dazu die schematische Darstellung in Abb. 4.9).

---

#### 4.3.1 Verbreiterte Relaxation in der Mischung

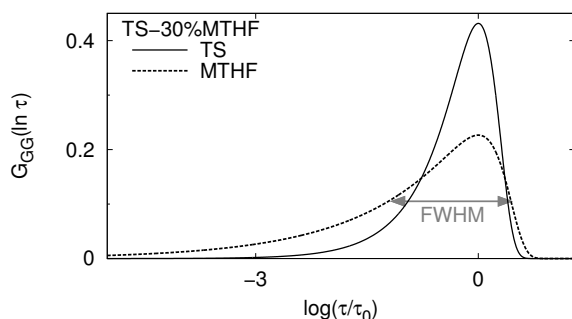
---

Ein Blick auf die Formparameter der an die DS- und DDLS-Messungen angepassten Modellfunktionen in Tab. 4.2 zeigt, dass die selektiv gemessene Komponentenrelaxation in den Mischungen jeweils gegenüber den reinen Substanzen verbreitert ist. Die mit der depolarisierten Lichtstreuung gemessene Relaxation von Tristylol in den Mischungen verbreitert sich mit zunehmender MTHF-Konzentration, d. h.,  $\beta$  bzw.  $\beta_{KWW}$  wird kleiner. Konzentrationsfluktuationen in binären Glasbildnern führen zu einer Verteilung von lokalen Glasübergangstemperaturen und somit von lokalen Relaxationszeiten, was wiederum im makroskopischen Mittel verbreiterte Relaxationen im Vergleich zu den reinen Komponenten zur Folge hat (s. Kapitel 2.2.2). Um diese Verbreiterung, also den Einfluss von Konzentrationsfluktuationen, quantitativ zu erfassen, kann die  $\alpha$ -Relaxation in den Mischungen als eine Verteilung von Relaxationsfunktionen analysiert werden, deren Form durch die Relaxation der reinen Komponenten bestimmt ist. Durch Substitution der Exponentialfunktion in Gl. (3.29) durch die Korrelationsfunktion  $\Phi_{\alpha}^{\text{rein}}(t)$ , die man für die reine Komponente gemessen hat, lässt sich die Korrelationsfunktion dieser Komponente in der Mischung wie folgt beschreiben [154]:

$$\Phi(t) = \int G_{GG}(\ln \tau) \Phi_{\alpha}^{\text{rein}}(t/\tau) d \ln \tau \quad (4.3)$$



<i>FWHM</i>	TS	MTHF
TS-30%MTHF	0,87	1,54
TS-50%MTHF	2,3	3,7



**Abbildung 4.13** Verteilung von Relaxationszeiten, die notwendig ist, um die Komponentendynamik in der Mischung TS-30%MTHF mit den Relaxationsfunktionen der reinen Komponenten zu beschreiben. Eine Verteilung für die DDLs-Messung bei 170 K wird mit der entsprechenden Verteilung für die DS-Messung bei der gleichen Temperatur verglichen. Die relative Verbreiterung der MTHF-Dynamik in der Mischung ist größer als für TS. Die Halbwertsbreiten (full width at half maximum, FWHM) der Verteilungen für zwei Mischungen sind in der Tabelle angegeben.

Wenn die Form der Relaxationsfunktion z. B. von MTHF in der Mischung unverändert im Vergleich zur reinen Substanz wäre, dann würde  $G_{GG}(\ln \tau)$  in Gl. (4.3) einer  $\delta$ -Funktion entsprechen ( $\alpha \rightarrow \infty$  in Gl. (3.30)), sofern man mit dieser Gleichung  $\Phi(t)$  in der Mischung beschreibt. Für die reinen Substanzen ist das Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip in der Regel in guter Näherung erfüllt, sodass  $\Phi_{\alpha}^{\text{rein}}$  eine wohl-definierte mittlere Form der entsprechenden Relaxationsfunktion darstellt.

Mit diesem Ansatz werden die mittels DDLs und DS gemessenen Komponentenrelaxationen in den Tristyrol-MTHF-Mischungen mit 30 und 50% analysiert, indem  $\Phi_{\alpha}^{\text{TS}}(t/\tau)$  und  $\Phi_{\alpha}^{\text{MTHF}}(t/\tau)$  in Gl. (4.3) bzw. deren Pendant in der Frequenz-Domäne eingesetzt wird. Zunächst sei erwähnt, dass die mit dieser Methode erhaltenen Interpolationskurven praktisch ununterscheidbar von den direkt angepassten Modellen sind, wie sie in Abb. 4.11(rechts) gezeigt werden. Für eine Temperatur nahe des oberen  $T_g$ s ist in Abb. 4.13 zu sehen, dass die Verteilung von  $\Phi_{\alpha}^{\text{MTHF}}(t/\tau)$ , die notwendig ist, um die MTHF-Relaxation in der Mischung zu beschreiben, signifikant breiter ist als die Verteilung von  $\Phi_{\alpha}^{\text{TS}}(t/\tau)$ , die erforderlich ist, um die Relaxation der TS-Moleküle in derselben Mischung zu beschreiben. Für die Mischung TS-30%MTHF bei  $T \approx 170$  K ist  $G_{GG}(\ln \tau)$  in Gl. (4.3) charakterisiert durch  $\beta \approx 0,33$  für MTHF und  $\beta = 0,84$  für TS, jeweils mit  $\alpha = 2,0$ . Umgerechnet in eine Halbwertsbreite (Full width at half maximum, FWHM) der Verteilung, stehen 1,54 Dekaden für MTHF einem Wert von 0,87 für TS auf der  $\log \tau$ -Skala gegenüber. Analog ergeben sich für die 50% Mischung Werte von 3,7 Dekaden für die MTHF Verteilung und 2,3 Dekaden für die von Tristyrol. Die Halbwertsbreiten sind ebenso in Abb. 4.13 angegeben.

Da die inhärenten Unterschiede der spektralen Form, die aus dem Einsatz unterschiedlicher experimenteller Methoden resultieren, bereits in  $\Phi_{\alpha}^{\text{rein}}$  enthalten sind, ergeben sich zwei Schlussfolgerungen: Erstens sind die Relaxationen in der Mischung verglichen mit den entsprechenden reinen Komponenten verbreitert. Zweitens tritt dieser Effekt in asymmetrischer Weise auf, indem die kleinen Moleküle scheinbar stärker durch die Konzentrationsfluktuationen beeinflusst werden als dies für die größere Komponente der Fall ist. Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit NMR-Messungen an ähnlichen binären Systemen (Benzol in Oligo-

---

und Poly-Styrol), wo sogenannte *Zwei-Phasen-Spektren*, die eine stark verbreiterte Relaxation implizieren, ausschließlich für die kleinere Komponente gefunden wurden [33].

Um diesen Einfluss von Konzentrationsfluktuationen auf die strukturelle Relaxation in binären Mischungen zu verstehen, wurde in zahlreichen Veröffentlichungen das kooperative Volumen diskutiert, dessen Größe die Längenskala festlegt, auf welcher eine Fluktuation mindestens stattfinden muss, um einen Einfluss auf die  $\alpha$ -Relaxation zu haben [73]. Im ursprünglichen Konzentrationsfluktuationsmodell von Zetsche und Fischer (s. Kapitel 2.2.2), das ein temperaturabhängiges kooperatives Volumen einbezieht, wird ein vergleichbarer Effekt auf beide Komponenten erwartet, sofern deren Relaxationszeiten ähnlich sind [58]. Letzere Voraussetzung ist in den hier untersuchten Mischungen nachweislich erfüllt. Nur falls jede molekulare Spezies die lokale Konzentration über ein charakteristisches kooperatives Volumen mittelte, das nicht unmittelbar an die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeiten gekoppelt ist, könnte eine unterschiedliche Verbreiterung der Relaxation beider Komponenten bei gleichzeitig identischen Relaxationszeiten erklärt werden. Ein solches Szenario liegt dem Modell von Lodge und McLeish zugrunde (s. Kapitel 2.2.2), das die Kuhnlänge einer jeden Komponente als die spezifische Länge für die molekulare Dynamik betrachtet [65]. Die Ergebnisse (Abb. 4.13) legen daher die Schlussfolgerung nahe, dass die kleinen Moleküle offenbar ein kleineres kooperatives Volumen sehen, sodass sich lokale Konzentrationsfluktuationen stärker auf die Verbreiterung der Relaxation auswirken, da große Fluktuationen mit höherer Wahrscheinlichkeit in kleinen Referenzvolumina auftreten. Im Rahmen dieser Diskussion ist anzumerken, dass die in diesen Mischungen mit MTHF untersuchten Tristyrol-Moleküle kleiner als eine Kuhnlänge sind [166], womit erneut klar wird (siehe auch Kapitel 4.2.2 auf S. 68), dass die in vielen Modellen verwurzelten Polymereigenschaften keine Voraussetzung für bimodale strukturelle Relaxationen und zwei Glasübergänge in binären Mischungen sind.

---

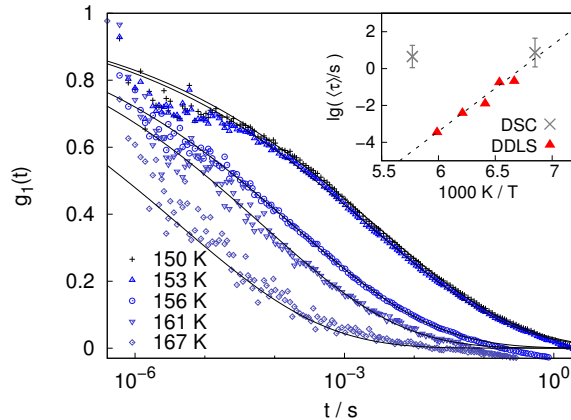
#### 4.3.2 Selektive Detektion des $\alpha'$ -Prozesses in der Lichtstreuung

---

Die selektive Betrachtung der Komponentendynamik beschränkte sich in den bisherigen Ausführungen auf Mischungen von Polystyrol verschiedener Kettenlängen mit MTHF oder Picolin. Für das Polystyrol-MTHF-System sind diese Untersuchungen mittels dynamischer Lichtstreuung und dielektrischer Spektroskopie besonders intuitiv und erfolgreich, da jede Messmethode jeweils auf eine molekulare Eigenschaft sensitiv ist, die gerade nur eine der beiden Komponenten auszeichnet: die optische Anisotropie für die langsame Komponente (Polystyrol) und das permanente Dipolmoment für die schnelle Komponente (MTHF). In Mischungen aus PMMA und Picolin verhält es sich bezüglich der optischen Anisotropie umgekehrt, sodass mit der depolarisierten dynamischen Lichtstreuung exklusiv die Reorientierung des Picolin gemessen werden kann. Diese Messungen gestalteten sich jedoch unerwartet schwierig, da bei Temperaturen oberhalb des oberen  $T_g$  kein korrelierbares Signal gemessen werden konnte. Ursächlich hierfür könnte sein, dass das Signal der wenigen bei diesen Temperaturen am  $\alpha$ -Prozess des Polymers teilnehmenden kleinen Moleküle zu schwach ist.

In Abb. 4.14 sind Korrelationsfunktionen in depolarisierter Geometrie bei Temperaturen





**Abbildung 4.14** Autokorrelationsfunktionen gemessen mit dynamischer Lichtstreuung in depolarisierter Geometrie für eine Mischung PMMA4k-60%Picolin. Die Intensitäts-Autokorrelationsfunktion wurde mittels der Siegert-Relation in die Feld-AKF umgerechnet. Die Daten sind auf die Amplitude  $A$  einer angepassten Kohlrausch-Williams-Watts-Funktion normiert, wobei  $\beta_{\text{KWW}} = 0,22$ . Das Inset zeigt die mittleren Relaxationszeiten sowie die kalorimetrischen Zeitkonstanten (DSC) bei  $T_g$ .

zwischen den beiden Glasübergängen dieser Mischung gezeigt. Die Analyse dieser Daten wird aufgrund des schwachen Streusignals und der infolgedessen mäßigen Qualität der Korrelationsfunktionen erschwert; dennoch können breite KWW-Funktionen mit  $\beta_{\text{KWW}} = 0,22$  im Rahmen einer gewissen Unsicherheit angepasst werden und Relaxationszeiten extrahiert werden. Diese sind zusammen mit den kalorimetrischen Zeitkonstanten<sup>7</sup> bei den Glasübergangstemperaturen im Inset von Abb. 4.14 aufgetragen. Aus den DLS-Relaxationszeiten ergibt sich eine Aktivierungsenthalpie von  $\Delta H_a/k_B \approx 8600 \text{ K}$ , die in der Größenordnung der Werte anderer Mischungen für den  $\alpha'$ -Prozess liegt, und eine Extrapolation des Verlaufs  $\tau_{\text{DLS}}(T)$  zu tieferen Temperaturen trifft in der Tat das entsprechende  $\tau_{\text{kal}}^{\alpha'}$  im Rahmen des Fehlers. Bei aller Unsicherheit kann man aber feststellen, dass die gemessene Relaxation keinesfalls der viel langsameren  $\alpha$ -Relaxation entspricht. Unbedingt zu beachten ist die Tatsache, dass der detektierte Zerfall der Korrelationsfunktion in einem nicht-ergodischen System auf Zeitskalen  $\tau \ll \tau_\alpha$  beobachtet wurde, was in der dynamischen Lichtstreuung zu Problemen führt, da das Zeitmittel nicht mehr mit dem Ensemblemittel gleichgesetzt werden darf. Man misst daher lediglich die Dynamik eines Sub-Ensembles innerhalb eines dynamisch stark heterogenen Systems, was auch eine Begründung für die Streuung der DLS-Relaxationszeiten darstellt. Eine weitere Messung mit Pseudo-Kreuzkorrelation, konnte das Ergebnis bei 156 K mit einer geringen Abweichung bestätigen; aufgrund der schwachen Streuintensität war für eine ausreichende Statistik eine Messdauer von 16 Stunden erforderlich.

Die in Abb. 4.14 dargestellten Ergebnisse zeigen, dass die Messung der  $\alpha'$ -Relaxation mit der dynamischen Lichtstreuung prinzipiell möglich ist, sofern eine günstige Verteilung der optischen Anisotropie beider Komponenten, wie in den PMMA-Picolin-Mischungen, und eine ausreichend starke Relaxation vorliegt. Weitere Messungen an diesem System oder an Mischungen mit einer auf 65% erhöhten Picolin-Konzentration<sup>8</sup> sind daher unbedingt notwendig, um die Grenzen der dynamischen Lichtstreuung und die Eigenschaften der  $\alpha'$ -Relaxation in binären Glasbildnern zu ergründen. Einen großen Entwicklungsschritt würde hier die An-

<sup>7</sup>Zur Berechnung der kalorimetrischen Zeitkonstante beim oberen  $T_g$  wurde eine typische Aktivierungsenthalpie von 20000 K angenommen, während beim unteren  $T_g$  die Steigung der an die DLS-Relaxationszeiten angepassten Arrhenius-Geraden verwendet wurde.

<sup>8</sup>Ab einer Konzentration von 70% verschmelzen die beiden Glasübergänge und die Zeitskalentrennung verschwindet, siehe Abb. 4.10.

---

schaffung und Installation eines Multispeckle-Detektionssystems bedeuten, mit dem Messungen auch im nicht-ergodischen Regime möglich sind. Mittels einer CCD-Kamera wurde dies beispielsweise von Duri et al. realisiert [167].

---

## 4.4 Neutronenstreuung und der $\alpha'$ -Prozess

---

Mit den bisher angewandten experimentellen Methoden (dielektrische Niederfrequenz-Spektroskopie und Photonenkorrelationsspektroskopie) war die Komponentendynamik in den untersuchten binären Mischungen in einem zeitlichen Intervall von etwa 100 s bis 1  $\mu$ s zugänglich. Obgleich in diesem Zeitfenster wesentliche Resultate zum Verständnis dynamisch asymmetrischer Glasbildner beitrugen, bleibt z. B. die Frage, wie sich die schnelle molekulare Dynamik für Temperaturen über dem oberen  $T_g$  der Mischung verhält. Voraussetzung für solche Untersuchungen ist eine ausreichende Separation der schnellen Prozesse von der  $\alpha$ -Relaxation, die durch eine große dynamische Asymmetrie  $\Delta T_g$  erreicht wird. Dies ist z. B. in einer Mischung von 50% MTHF in Polystyrol-60k mit  $\Delta T_g \approx 280$  K der Fall, wie in den dielektrischen Spektren (s. Abbildungen 4.5 und 4.6) gezeigt wurde. Im Gegensatz zu den Tristyrol-MTHF-Mischungen mit kleinerem  $\Delta T_g$  kann hier auch für hohe Konzentrationen die  $\alpha'$ -Relaxation über ein großes Temperatur- bzw. Zeitintervall untersucht werden.

Um die schnellen Prozesse  $\alpha'$  und  $\beta$  im interessanten Temperaturbereich  $T > T_g$  zu analysieren, ist eine experimentelle Methode erforderlich, die Relaxationszeiten im Nano- oder Picosekundenbereich messen kann. Gerade dieses Fenster deckt die quasielastische Neutronenspektroskopie ab, die zusätzlich auch eine räumliche Information durch die Messung verschiedener Streuvektoren liefert. In organischen Substanzen dominiert hier die inkohärente Streuung bedingt durch den hohen Wasserstoffanteil, sodass in guter Näherung die Selbstkorrelationsfunktion der Protonen gemessen wird (s. Kapitel 3.2 und Gl. (3.19)). Durch Isotopen-Substitution können gezielt bestimmte Moleküle oder Molekülgruppen ausgeblendet und somit nur die Bewegungen der relevanten Moleküle oder Molekülgruppen detektiert werden. Im speziellen Fall der schnellen Prozesse in der PS60k-MTHF-Mischung ist die Bewegung der Atome des MTHF-Rings von Interesse, sodass eine Substitution der Wasserstoff durch Deuterium-Atome im Polystyrol sowie in der Methyl-Gruppe der MTHF vorgenommen werden muss. Beide Substanzen standen für die Messungen zur Verfügung.<sup>9</sup> Die Deuterierung der Methylgruppe ist sinnvoll, da deren schnelle Rotation zu einem zusätzlichen Beitrag in den Spektren führen kann [168] und infolgedessen die Auswertung des relevanten Signals erschwert. Die inkohärente Streuung von  $^1\text{H}$  ist etwa um einen Faktor 40 größer als die von  $^2\text{D}$ , siehe dazu auch Tab. 3.1.

---

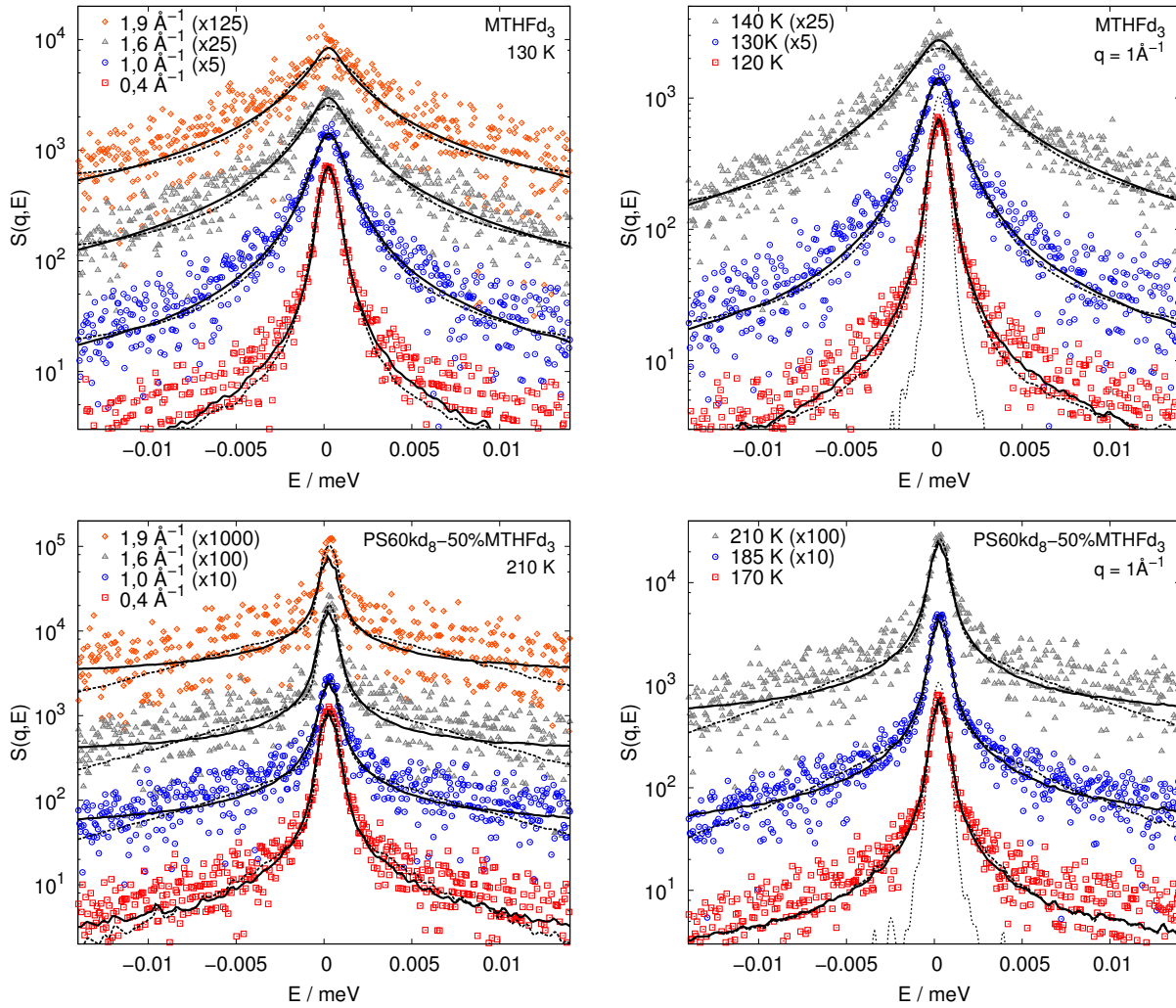
### 4.4.1 Direkte Analyse der Streufunktionen

---

Zunächst werden inelastische Messungen vom Rückstreuenspektrometer IN16 (s. Kapitel 3.2.2) diskutiert, das bei einer Auflösung (FWHM) von  $\Delta E \approx 1$   $\mu\text{eV}$  einen Energiebereich von  $\pm 15$   $\mu\text{eV}$  bietet. Die notwendige Korrektur der Rohdaten ist in Kapitel 3.2.2 beschrieben. Die dynamischen Strukturfaktoren  $S(q, E)$  von reinem  $\text{MTHF}d_3$  sowie von 50%  $\text{MTHF}d_3$  in  $\text{PS60k}d_8$  sind in

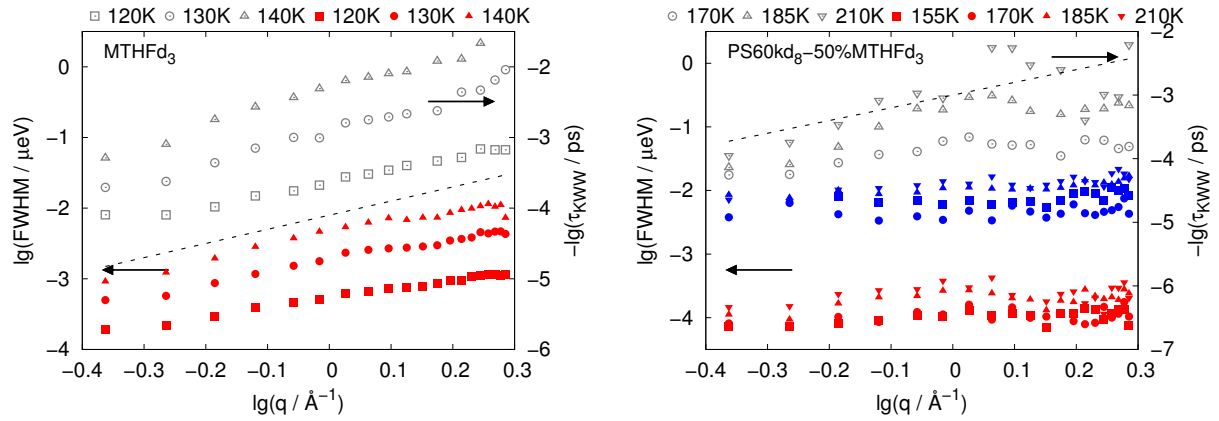
---

<sup>9</sup>Das methylgruppen-deuterierte MTHF wurde von Herbert Zimmermann (MPI für Medizinische Forschung, Heidelberg) synthetisiert und freundlicherweise von Roland Böhmer (TU Dortmund) für die Experimente in dieser Arbeit zur Verfügung gestellt.



**Abbildung 4.15** Dynamischer Strukturfaktor  $S(q, E)$  für reines  $\text{MTHFd}_3$  (oben) und  $\text{PS60kd}_8$ -50% $\text{MTHFd}_3$  (unten) gemessen mit dem Neutronen-Rückstreuungsspektrometer IN16. Die Auflösung (FWHM) beträgt  $\Delta E \approx 1 \mu\text{eV}$ . Die linke Spalte zeigt jeweils Messungen bei konstanter Temperatur, in der rechten wird der Streuvektor  $q$  auf einen festen Wert von  $1 \text{ \AA}^{-1}$  fixiert. Durchgezogene Linien repräsentieren fouriertransformierte KWW-Funktionen gefaltet mit der entsprechenden Auflösung. Ferner wurde für  $\text{MTHFd}_3$  eine Lorentz-Linie gefaltet mit der Auflösung und für die Mischung eine Faltung zweier Lorentz-Linien mit der Auflösung an die Daten angepasst (jeweils gestrichelte Linien). Die gepunktete Linie ist die gemessene Auflösungsfunktion bei  $q = 1 \text{ \AA}^{-1}$ .

Abb. 4.15 für repräsentative Temperaturen und Streuvektoren dargestellt. Gegenüber der Auflösungsfunktion, die separat für jede Probe bei 2 K gemessen wurde, sind alle Spektren durch einen quasielastischen Beitrag sichtbar verbreitert, d. h., für alle dargestellten Temperaturen und Streuvektoren findet eine signifikante Relaxation zumindest einiger MTHF Moleküle im untersuchten Energie-/Frequenzbereich statt. Vor allem für reines  $\text{MTHFd}_3$  (Abb. 4.15[oben]) wird deutlich, dass der elastisch gestreute Anteil (Energieverschiebung  $E = 0$ ) mit steigender Temperatur und für größere Streuvektoren abnimmt – man beachte die Parallelverschiebung der Spektren zur besseren Unterscheidung – während gleichzeitig die quasielastische Streu-



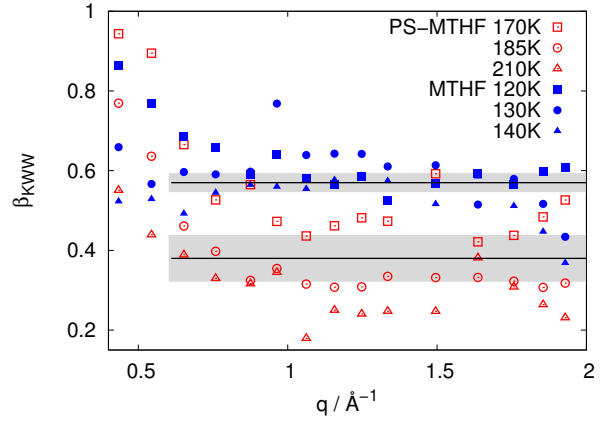
**Abbildung 4.16** Halbwertsbreiten der an die dynamischen Strukturfaktoren in Abb. 4.15 angepassten Lorentz-Linien (geschlossene Symbole, linke Skala) und Relaxationszeiten der KWW-Funktionen (offene Symbole, rechte Skala, negativ!) für verschiedene Temperaturen. (Links) MTHFd<sub>3</sub>: Linienbreiten und KWW-Relaxationszeiten zeigen eine diffusive  $q$ -Abhängigkeit, wie durch die gestrichelte Linie angedeutet. (Rechts) PS60kd<sub>8</sub>-50%MTHFd<sub>3</sub>: KWW-Relaxationszeiten sind näherungsweise diffusiv, während die Breiten der beiden angepassten Lorentz-Linien  $q$ -unabhängig sind.

ung zunimmt und eine Verbreiterung der Spektren bewirkt. Durch eine Faltung der entsprechenden Auflösung mit einer adäquaten Modellfunktion und Addition eines konstanten Untergrundes<sup>10</sup> können die gemessenen Spektren direkt analysiert werden. Die MTHFd<sub>3</sub>-Spektren können gut mit einer fouriertransformierten KWW-Funktion (gefaltet mit der Auflösung) beschrieben werden, siehe durchgezogene Kurven in Abb. 4.15(oben), wohingegen eine einfache Lorentz-Linie gefaltet mit der Auflösung (gestrichelte Kurve) den Verlauf der Daten etwas schlechter wiedergibt, was sich quantitativ in einem um etwa 10% größeren  $\chi^2$ -Wert äußert. Die KWW-Relaxationszeiten sowie die Halbwertsbreiten der Lorentz-Linien, die jeweils aufgrund der Faltung der Modellfunktionen mit der Auflösung die intrinsische Dynamik widerspiegeln, zeigen für die betrachteten Temperaturen im untersuchten Streuvektor-Bereich eine diffusive  $q$ -Abhängigkeit, wie in Abb. 4.16(links) gezeigt wird; es ist bekannt, dass die mit dem  $\alpha$ -Prozess verbundene Dynamik in der inkohärenten Neutronenstreuung auf den entsprechenden Längenskalen diffusives Verhalten zeigt [169].

Im Vergleich zu den Messungen an reinem MTHF zeigen die Streufunktionen von MTHF in der Mischung eine deutlich abweichende spektrale Form (Abb. 4.15[unten]), die sich nicht mehr mit einer einfachen Lorentz-Linie beschreiben lässt. Eine elastische Komponente bleibt selbst bei hohen Temperaturen und bei den größten gemessenen Streuvektoren erhalten. Die Intensität der schmalen zentralen Linie wird jedoch geringer, und gleichzeitig entwickelt sich ein breiter Untergrund, der mit einer zweiten Lorentz-Linie beschrieben werden kann. Dabei zeigen die Halbwertsbreiten keine Abhängigkeit vom Streuvektor und variieren nur schwach mit der Temperatur (s. Abb. 4.16[rechts]). Die Faltung zweier Lorentz-Linien mit der Auflösung wird durch die gestrichelten Kurven dargestellt. Insbesondere für kleine Streuvektoren und

<sup>10</sup>Der Wert des konstanten Untergrundes liegt für alle Messungen zwischen 1 und 2 auf den entsprechenden Skalen in Abb. 4.15.

**Abbildung 4.17** Exponent  $\beta_{\text{KWW}}$  der an die dynamischen Strukturfaktoren in Abb. 4.15 angepassten KWW-Funktionen in Abhängigkeit vom Streuvektor  $q$ . Die Mittelwerte  $\langle\beta_{\text{KWW}}\rangle = 0,57$  für MTHF und  $\langle\beta_{\text{KWW}}\rangle = 0,38$  für die Mischung und die Standardabweichungen sind durch die horizontalen Linien bzw. die schraffierten Bereiche gegeben.



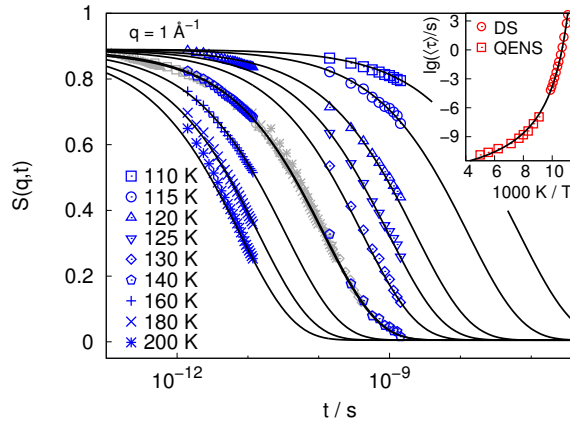
tiefe Temperaturen ist eine fast äquivalente Beschreibung mit einer fouriertransformierten KWW-Funktion möglich (durchgezogene Kurven). Eine globale Betrachtung der Anpassungsparameter der KWW-Funktionen für alle Streuvektoren  $q$  und einige relevante Temperaturen zeigt, dass die entsprechenden Relaxationszeiten im Rahmen der Messfehler ein diffusives Verhalten  $\tau_{\text{KWW}} \propto q^{-2}$  wiedergeben (s. Abb. 4.16[rechts]), und dass der Exponent  $\beta_{\text{KWW}}$  bei recht starker Streuung der Werte im Mittel einen für Mischsysteme realistischen Werte von  $0,38(6)$  annimmt, verglichen mit  $\beta_{\text{KWW}} \approx 0,57(3)$  für reines MTHF (s. Abb. 4.17). Die diffusive  $q$ -Abhängigkeit der KWW-Relaxationszeit und die  $q$ -unabhängigen Breiten der beiden Lorentz-Linien stehen dabei nicht im Widerspruch zueinander, da durch eine Verschiebung des relativen Gewichts der beiden Lorentz-Linien näherungsweise ein solches Verhalten erzeugt werden kann.

Sowohl für reines MTHF als auch für PS60k-50%MTHF kann die Beschreibung der Spektren in der Frequenzdomäne gerechtfertigt und zielführend sein, wenn die Streufunktion im betrachteten dynamischen Bereich auf unter 1% ihrer elastischen Komponente bei  $\Delta E = 0$  abfällt. Dieses Kriterium erscheint sinnvoll, um belastbare Aussagen über die Relaxationszeit und die spektrale Form treffen zu können. Betrachtet man die Streufunktionen ohne den bei  $\Delta E = 0$  signifikanten Beitrag der Auflösungsfunktion, so stellt man fest, dass das eingeführte Kriterium tendentiell höchstens für kleine Streuvektoren und tiefe Temperaturen erfüllt ist. Ist dies jedoch nicht der Fall, so kann die spektrale Form nur mit entsprechender Ungenauigkeit bewertet werden und Aussagen über geeignete Modellfunktionen sind eher spekulativ. Hier ist es notwendig und sinnvoll, die Streufunktion bei größeren Energieüberträgen  $|\Delta E| > 15 \mu\text{eV}$  zu untersuchen und verschiedene sich ergänzende Messbereiche zu kombinieren.

#### 4.4.2 Analyse der intermediären Streufunktionen

Die hochauflösenden Messungen am Rückstreuспекrometer IN16 werden durch solche am Flugzeit-Spektrometer IN5 ergänzt, das bei einer Auflösung von etwa  $100 \mu\text{eV}$  und für Streuvektoren nahe  $1 \text{ \AA}^{-1}$  einen inelastischen Bereich von etwa  $-6 \leq \frac{\Delta E}{\text{meV}} \leq +0,8$  bietet. Eine Kombination der Messungen beider Instrumente ist auf elegante Weise möglich, indem die jeweiligen Streufunktionen  $S(q, E)$  mit  $E = \hbar\omega$  mittels einer zeitlichen Fouriertransformation





**Abbildung 4.18** Intermediäre Streufunktionen  $S(q,t)$  für MTHFd<sub>3</sub> bei einem Streuvektor von  $1 \text{ \AA}^{-1}$  für verschiedene Temperaturen. Die Daten zwischen 0,1 und 2 ns entstammen der Fouriertransformation der IN16-Daten, solche zwischen 1 und 20 ps der der IN5-Daten. Durch Verschiebung der Daten parallel zur Zeitachse erhält man eine gemeinsame Masterkurve (graue Punkte), die verdeutlicht, dass das Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip in guter Näherung erfüllt ist. KWW-Funktionen mit  $\beta_{\text{KWW}} = 0,57$  können die Daten gut beschreiben. Inset: Mittlere Relaxationszeiten.

[170] in die intermediären Streufunktionen  $S(q,t)$  umgerechnet und durch die fouriertransformierte Auflösungsfunction dividiert werden (s. dazu auch [168, 171]). An die Daten in der Zeitdomäne, die sich dann von etwa 1 ps bis 2 ns erstrecken, kann eine gemeinsame Modellfunktion angepasst werden.

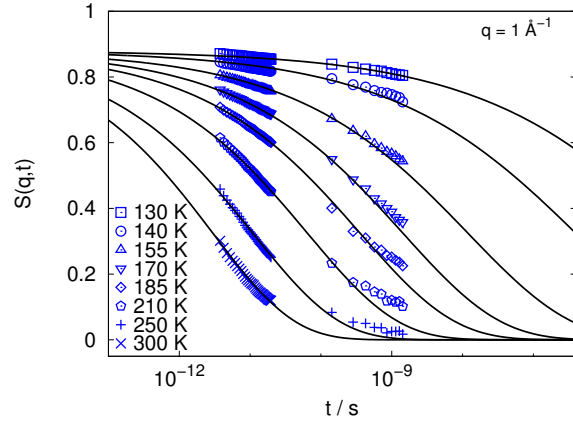
Ein Beispiel ist in Abb. 4.18 zu sehen, wo die intermediären Streufunktionen der Instrumente IN16 und IN5 für einen Streuvektor von  $1 \text{ \AA}^{-1}$  kombiniert werden, um die Temperaturabhängigkeit der Dynamik von reinem MTHFd<sub>3</sub> zu demonstrieren. Wie man für einen reinen Glasbildner weit oberhalb  $T_g$  erwarten kann, ist hier das Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip in guter Näherung erfüllt. Durch Verschiebung der Daten parallel zur Zeitachse auf eine gemeinsame Masterkurve kann die spektrale Form durch Anpassung einer geeigneten Modellfunktion bestimmt werden. Eine KWW-Funktion mit einem Exponenten  $\beta_{\text{KWW}} = 0,57$  kann die intermediären Streufunktionen gut beschreiben, womit das Resultat aus der direkten Analyse der Streufunktionen  $S(q,E)$  exakt bestätigt wird, jedoch aufgrund der berücksichtigten IN5-Daten bei kurzen Zeiten mit deutlich reduzierter Unsicherheit. Lediglich für die beiden höchsten Temperaturen erscheint ein geringfügig größerer Wert für  $\beta_{\text{KWW}}$  geeignet. Insbesondere für 140 K ist ersichtlich, dass  $S(q,t)$  im untersuchten Zeitfenster auf Null relaxiert, wodurch klar wird, dass es sich bei dem hier untersuchten dynamischen Prozess um die strukturelle  $\alpha$ -Relaxation handeln muss, die unter Umständen bereits mit Sekundärprozessen verschmolzen ist, welche erst bei tieferen Temperaturen separieren.

In Abb. 4.18 sind des Weiteren die sich nach Gl. (3.27) ergebenden mittleren Relaxationszeiten aufgetragen. Es zeigt sich, dass diese sehr gut mit Relaxationszeiten nahe der Glasübergangstemperatur bei 91 K, die mittels dielektrischer Spektroskopie (DS) gemessen wurden,<sup>11</sup> harmonisieren und dass deren Temperaturabhängigkeit mit einer gemeinsamen Vogel-Fulcher-Tammann-Funktion beschrieben werden kann. Zahlreiche Studien haben gezeigt, dass eine Kombination der mit DS gemessenen Relaxationszeiten mit solchen aus der Neutronenspektroskopie am besten für einen Streuvektor von etwa  $1 \text{ \AA}^{-1}$  gelingt [172, 173]. Man kann vermuten, dass die Dipol-Reorientierung gerade auf einer entsprechenden Größenskala stattfindet, obgleich dieser empirische Befund bisher nicht wissenschaftlich begründet werden konnte.

<sup>11</sup>Die dielektrischen Zeitkonstanten von MTHF sind der Literatur entnommen [157].

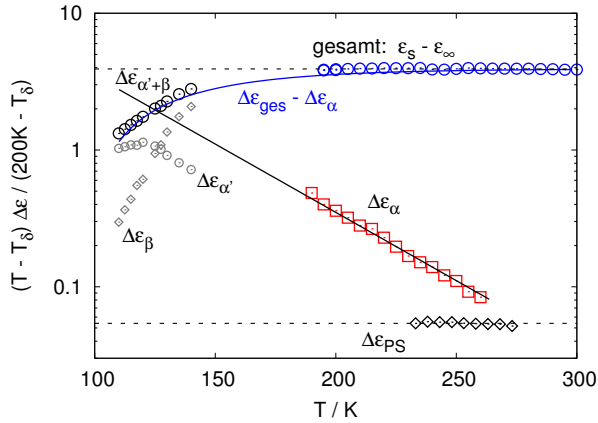


**Abbildung 4.19** Intermediäre Streufunktionen  $S(q, t)$  für 50% MTHF $d_3$  in PS60 $kd_8$  bei einem Streuvektor von  $1 \text{ \AA}^{-1}$  für verschiedene Temperaturen. Die Daten zwischen 0,1 und 2 ns entstammen der Fouriertransformation der IN16-Daten, solche zwischen 1 und 20 ps der IN5-Daten. Das Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip scheint hier nicht erfüllt zu sein. Der Exponent der KWW-Funktionen wächst mit der Temperatur an.



Im Folgenden entsprechen daher alle gezeigten (intermediären) Streufunktionen und Relaxationszeiten aus der Neutronenstreuung einem Streuvektor von  $1 \text{ \AA}^{-1}$ . Die Beschreibung der DS- und QENS-Zeitkonstante mit einer gemeinsamen VFT-Kurve im Inset von Abb. 4.18 ist keineswegs ein triviales Resultat, da beide experimentellen Methoden auf unterschiedliche dynamische Prozesse sensitiv sind. Die Orientierungs-Korrelationsfunktion in der DS ist mit der molekularen Rotation verknüpft, während die Selbstkorrelationsfunktion in der inkohärenten Neutronenstreuung im Wesentlichen durch die Translationsbewegung der Protonen zerfällt, die mit der Translations- und Rotationsbewegung der Moleküle verknüpft ist.

Die intermediären Streufunktionen für MTHF $d_3$  in der Mischung mit 50% PS60k als Kombination der fouriertransformierten IN16- und IN5-Messungen sind in Abb. 4.19 für einen Streuvektor von  $1 \text{ \AA}^{-1}$  dargestellt. Wie sich bereits bei der Analyse der IN16-Daten in der Frequenzdomäne herausstellte, gestaltet sich die Auswertung der Mischungsdynamik und die Bestimmung entsprechender Relaxationszeiten weitaus komplizierter als es für reines MTHF der Fall ist. Vorrangig ist diese Problematik in den sehr breiten Relaxationszeitenverteilungen begründet, die selbst nach der Kombination der Datensätze beider Instrumente keine zweifelsfreie Schlussfolgerung hinsichtlich der spektralen Form zulassen, da sich eine typische Relaxation über weit mehr als drei Dekaden in der Zeit bzw. Frequenz erstreckt und damit nie vollständig im zugänglichen dynamischen Fenster abgebildet werden kann. Erschwerend kommt hinzu, dass das Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip hier offensichtlich nicht erfüllt ist, wie für Mischsysteme zu erwarten war. Eine KWW-Funktion kann die intermediären Streufunktionen in Abb. 4.19 nur in Ansätzen beschreiben. Insbesondere für höhere Temperaturen zeigt sich bei etwa 0,2 ns ein Abknicken der Daten, das darauf hindeutet, dass die intermediäre Streufunktion zunächst auf ein Plateau abfällt und dann bei längeren Zeiten vollständig relaxiert. Nutzt man dennoch zunächst eine auf Null abfallende KWW-Funktion zur Beschreibung der Daten (s. Kurven in Abb. 4.19), ergibt sich eine signifikante Temperaturabhängigkeit der spektralen Form, die sich in einem vom 0,27 auf 0,38 monoton mit steigender Temperatur anwachsenden Parameter  $\beta_{\text{KWW}}$  äußert. Eine entsprechende Größenordnung für  $\beta_{\text{KWW}}$  ergab sich bereits aus der direkten Analyse der IN16-Streufunktionen in der Frequenzdomäne.



**Abbildung 4.20** Dielektrische Relaxationsstärken für die untersuchten dynamischen Prozesse,  $\alpha$ ,  $\alpha'$  und  $\beta$ , im System PS60k-50%MTHF. Zusätzlich sind Daten für Tristylol ( $T_g = 230$  K) gezeigt, das im relevanten Temperaturbereich dielektrisch gemessen werden kann und eine sehr gute Näherung für die Relaxationsstärke von PS60k liefert. Normierung gemäß eines Curie-Weiß-Gesetzes mit  $T_\delta = 61,7$  K.

### ***Dielektrische Relaxationsstärken und Verknüpfung mit der Neutronenspektroskopie***

Die Anpassung von auf Null relaxierenden KWW-Funktionen an die intermediären Streufunktionen der Mischungsdynamik von MTHF $d_3$  in Abb. 4.19 lieferte kein vollständig zufriedenstellendes Resultat. Der nicht-triviale Verlauf der Daten, insbesondere zwischen 0,2 und 2 ns, auf der einen Seite und die Unbestimmtheit der spektralen Form, bedingt durch die enorm breite Relaxationszeitenverteilung, auf der anderen Seite erschweren die Analyse und lassen bei der Anpassung einer Modellfunktion zu viele Freiheitsgrade. In Abb. 4.18 und der begleitenden Diskussion wurde gezeigt, dass für das reine Lösungsmittel MTHF die Relaxationszeiten der Neutronen-Messungen bei einem Streuvektor von  $1 \text{ \AA}^{-1}$  mit denen aus der dielektrischen Spektroskopie sehr gut kompatibel sind. Schätzt man die Relaxationszeiten der Mischungsdynamik von MTHF in Abb. 4.19 z.B. für 250 K oder 210 K ab, wo die gezeigten Modellfunktionen den Verlauf der Daten im Rahmen der Fehler wiedergeben, so erhält man Zeiten, die etwa drei bis sechs Dekaden schneller als die Zeitkonstanten der  $\alpha$ -Relaxation für das entsprechende System bei den relevanten Temperaturen sind (siehe zum Vergleich Abb. 4.6[Mitte]). Vielmehr drängt sich die Schlussfolgerung auf, dass hier nicht die  $\alpha$ -Relaxation sondern einer der schnelleren Prozesse detektiert wird, und dass die approximierten Relaxationszeiten eine Fortsetzung des in den dielektrischen Spektren gefundenen  $\alpha'$ -Prozesses zu kurzen Zeiten widerspiegeln.

Für das System PS60k-50%MTHF wurden bereits dielektrische Verlustspektren in Abb. 4.5 präsentiert und die zugehörigen Relaxationszeiten in Abb. 4.6 diskutiert. Um die beteiligten dynamischen Prozesse noch detaillierter zu studieren, wird hinsichtlich der Auswertung der Streufunktionen aus der Neutronenstreuung die Temperaturabhängigkeit der Relaxationsstärken der einzelnen Relaxationen betrachtet, die sich als Parameter der angepassten Modellfunktionen ergeben. In Abb. 4.20 ist neben den Werten für die  $\alpha$ -Relaxation und die schnellen Prozesse  $\alpha'$  und  $\beta$  auch die Gesamt-Relaxationsstärke  $\Delta\epsilon_{\text{ges}}$  in einer geeigneten Auftragung dargestellt, die die triviale Temperaturabhängigkeit gemäß eines Curie-Weiß-Gesetzes korrigiert.<sup>12</sup>  $\Delta\epsilon_{\text{ges}}$  erfüllt die Curie-Weiss-Temperaturabhängigkeit ausgezeichnet, da sich ein

<sup>12</sup>  $\Delta\epsilon_{\text{ges}}$  wird mittels eines Verfahrens berechnet, das bereits in Kapitel 4.2.1 eingeführt wurde und das die Berücksichtigung aller dynamischen Prozesse sicherstellt. Ein Curie-Weiß-Gesetz stellt sich als geeignet heraus, um

von der Temperatur unabhängiger konstanter Wert ergibt, während die einzelnen dynamischen Prozesse eine nicht-triviale Temperaturabhängigkeit jenseits des Curie-Weiss-Gesetzes nach aufweisen, wie dies ansatzweise schon für TS-MTHF-Mischungen in Abb. 4.8 gezeigt werden konnte. Zwischen 180 K und 260 K ist die  $\alpha$ -Relaxation im Zeitfenster der dielektrischen Spektroskopie zugänglich, deren Stärke signifikant zu tieferen Temperaturen ansteigt. Da sich die dielektrische Relaxationsstärke von Polystyrol-60k unterhalb  $T_g = 370$  K kaum bestimmen lässt, sind in Abb. 4.20 Werte für Tristyrol ( $T_g = 230$  K) zwischen 233 K und 273 K angegeben, die eine sehr gute Näherung für PS60k darstellen, da das Dipolmoment der Monomereinheit für beide Moleküle identisch ist<sup>13</sup>. Zwischen 233 K und 260 K existieren daher Messdaten sowohl für reines Styrol als auch für MTHF in Polystyrol, die in ihrer Gesamtheit verdeutlichen, dass die Relaxationsstärke der  $\alpha$ -Relaxation in der Mischung nicht alleine den Styrol-Molekülen zuzuschreiben ist, sondern dass ein mit sinkender Temperatur zunehmender Anteil der in der Mischung vorhandenen MTHF-Moleküle am  $\alpha$ -Prozess teilnimmt. Dass ein Teil der kleinen Moleküle an der  $\alpha$ -Relaxation der Mischung teilhaben muss, wurde bereits für Tristyrol-MTHF-Mischungen gezeigt, ohne die genaue Temperaturabhängigkeit zu hinterfragen (siehe Kapitel 4.2.1 auf S. 63).

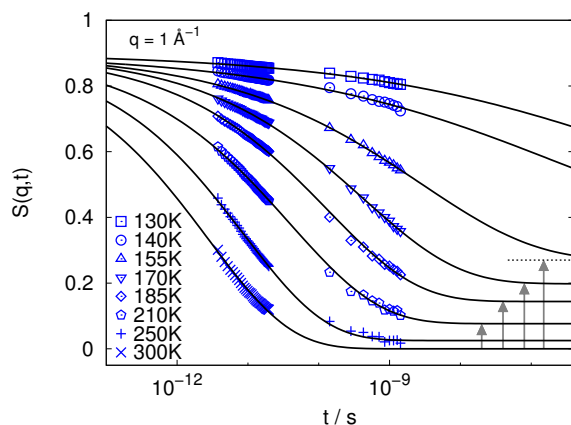
Nun werden die Relaxationsstärken der schnellen Prozesse  $\alpha'$  und  $\beta$  betrachtet, deren Werte ebenso in Abb. 4.20 aufgetragen sind (kleine graue Symbole). Da beide Relaxationen bei höheren Temperaturen zu einem gemeinsamen Prozess verschmelzen (siehe Abb. 4.5[Mitte]), was die separate Auswertung unterhalb von 130 K deutlich erschwert, erscheint es sinnvoll, eine Summe der einzelnen Relaxationsstärken zu betrachten ( $\Delta\epsilon_{\alpha'+\beta}$ ). Extrapoliert man nun  $\Delta\epsilon_{\alpha}$  zu tiefen Temperaturen und subtrahiert diesen weiter anwachsenden Beitrag von  $\Delta\epsilon_{\text{ges}}$ , so entspricht die verbleibende Relaxationsstärke  $\Delta\epsilon_{\text{ges}} - \Delta\epsilon_{\alpha}$  gerade dem Anteil der beiden schnellen Relaxationen  $\Delta\epsilon_{\alpha'+\beta}$ . Der relative Anteil der beiden dynamischen Spezies von MTHF-Molekülen verschiebt sich mit sinkender Temperatur stetig zugunsten der langsameren Spezies, d. h., mehr und mehr kleine Moleküle nehmen an der  $\alpha$ -Relaxation der Polymersegmente teil. Diese aufschlussreiche Analyse rechtfertigt die Extrapolation von  $\Delta\epsilon_{\alpha}$  zu tiefen Temperaturen in der gezeigten Art und Weise, wohlwissend, dass sich der extrapolierte Verlauf für etwa  $T < 110$  K dem Maximalwert  $\Delta\epsilon_{\text{ges}}$  asymptotisch nähert muss.

Mit der in Abb. 4.20 gezeigten Extrapolation kann der relative Anteil der (dielektrischen) Relaxationsstärke des  $\alpha$ -Prozesses an der Gesamt-Relaxationsstärke  $\Delta\epsilon_{\text{ges}}$  von den höchsten Temperaturen bis hin zu 110 K angegeben werden. Das Verhältnis  $\frac{\Delta\epsilon_{\alpha}}{\Delta\epsilon_{\text{ges}}}$  wird als ein Maß für die am  $\alpha$ -Prozess teilnehmenden Moleküle angenommen<sup>14</sup> und so approximativ auf die relativen Stärken der Relaxationen in den intermediären Streufunktionen aus der Neutronen-

die triviale Temperaturabhängigkeit der Relaxationsstärken zu beschreiben.

<sup>13</sup>Lediglich die bei Tristyrol stärker ins Gewicht fallende molekulare Endgruppe, die hier einen relativ größeren Teil des Gesamtmoleküls bildet als bei PS60k, kann zu einer kleinen Abweichung in den Relaxationsstärken führen.

<sup>14</sup>Die Verknüpfung relativer dielektrischer Relaxationsstärken mit der Anzahl beteiligter Moleküle an den entsprechenden Prozessen wird folgendermaßen gerechtfertigt: Sowohl in der dielektrischen Spektroskopie als auch in der Neutronenstreuung stammt das Signal für die beiden hier relevanten Prozessen  $\alpha$  und  $\alpha'$  fast ausschließlich von ein und derselben Molekülsorte (MTHF). Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass beide Prozesse einer isotropen Reorientierung entsprechen, d. h., unterschiedliche Relaxationsstärken sind nicht in verschiedenen Reorientierungswinkeln begründet.



**Abbildung 4.21** Intermediäre Streufunktionen  $S(q,t)$  für 50% MTHF in PS60k bei einem Streuvektor von  $1 \text{ \AA}^{-1}$  für verschiedene Temperaturen. Im Gegensatz zu Abb. 4.19 relaxieren die angepassten Modellfunktionen nicht auf Null sondern auf einen Sockel (verdeutlicht durch die Pfeile), der aus der dielektrischen Relaxationsstärke abgeschätzt wurde und mit sinkender Temperatur ansteigt. Die Höhe des Sockels entspricht etwa der Relaxationsstärke des  $\alpha$ -Prozesses bei langen Zeiten.

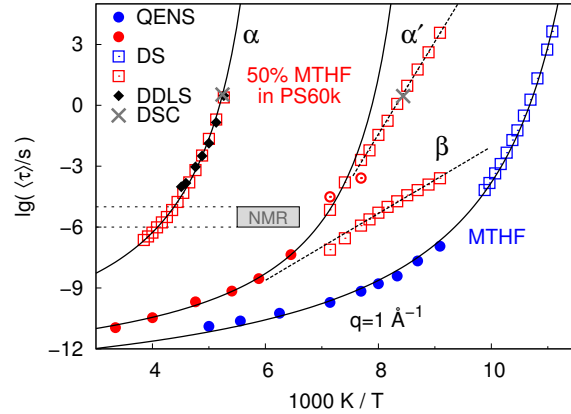
streuung übertragen. Dieser Wert – multipliziert mit der Maximalamplitude  $S^{\max}(q,t) = 0,9$  – wird nun als Approximation für die Höhe eines Sockels angesetzt, auf den die intermediären Streufunktionen in Abb. 4.19 durch den Prozess bei kurzen Zeiten relaxieren. Die verbleibende Korrelation zerfällt dann über den separaten  $\alpha$ -Prozess bei langen Zeiten. Nach Abb. 4.20 verschwindet die Sockelhöhe für hohe Temperaturen, beträgt ca. 0,16 für 185 K und etwa 0,53 für 130 K. Diese Werte für die Sockelhöhe ermöglichen nun eine Anpassung entsprechender KWW-Funktionen, die die intermediären Streufunktionen sehr gut beschreiben, wie in Abb. 4.21 dargestellt. Dabei wurden die Relaxationszeiten  $\tau$  und die Parameter  $\beta_{\text{KWW}}$  über Minimierung der kleinsten Quadrate frei bestimmt.  $\beta_{\text{KWW}}$  nimmt monoton von 0,37 bei 300 K auf 0,27 bei 155 K ab und beträgt 0,2 bei den beiden tiefsten Temperaturen.

### Auswertung der Relaxationszeiten

Nach sorgfältiger Betrachtung und Analyse der dielektrischen Relaxationsstärken und Verknüpfung mit den intermediären Streufunktionen aus der inkohärenten Neutronenstreuung können nun mittlere Relaxationszeiten aus den angepassten Modellfunktionen in Abb. 4.21 bestimmt werden. Diese sind zusammen mit Relaxationszeiten für reines MTHF (s. auch Inset in Abb. 4.18), Werten aus der dielektrischen Spektroskopie (DS), der Differenzkalorimetrie (DSC) und der depolarisierten dynamischen Lichtstreuung (DDLS) in Abb. 4.22 aufgetragen. Die Zeiten aus der quasielastischen Neutronenstreuung (QENS) entsprechenen wie in der bisherigen Auswertung einem Streuvektor von  $1 \text{ \AA}^{-1}$ ; weiter oben wurde gezeigt, dass in diesen Fall, in Übereinstimmung mit der Literatur, eine Kombination mit Relaxationszeiten aus der DS empirisch möglich ist.

Verschiedene Aspekte der Abb. 4.22 wurden bereits diskutiert und sollen hier kurz rekapituliert werden: So ist zum einen die Messung der strukturellen Dynamik von reinem MTHF über 15 Dekaden hervorzuheben, die durch die Kombination von DS und QENS gelingt. Die mittleren Relaxationszeiten können durch eine gemeinsamen Vogel-Fulcher-Tammann-Funktion beschrieben werden. Zum anderen wurde bereits in Kapitel 4.3 Abb. 4.12 konstatiert, dass in der Mischung PS60k-50%MTHF beide Komponenten eine gemeinsame strukturelle Relaxation vollführen, d. h., die  $\alpha$ -Relaxationszeiten der (für dieses spezielle Probensys-

**Abbildung 4.22** Relaxationszeiten der untersuchten dynamischen Prozesse in reinem MTHF und in der Mischung PS60k-50%MTHF gemessen mit DS, QENS, DDLS und DSC. Die strukturelle Relaxation von MTHF wird mittels Dichtefluktuationen (QENS) und dielektrischer Reorientierung gemessen. In der Mischung findet die strukturelle Dynamik beider Komponenten auf gleichen Zeitskalen statt, wie durch die komplementären, selektiven Methoden DS und DDLS gezeigt wird.  $\alpha'$ - und  $\beta$ -Relaxation in der Mischung verschmelzen offenbar zu einem gemeinsamen Kurzzeit-Prozess im QENS-Fenster. Diskussion der NMR-Messungen in Kapitel 4.4.3.



tem) komponenten-selektiven Methoden DS und DDLS stimmen überein.

Die Relaxationszeiten der schnellen Prozesse  $\alpha'$  und  $\beta$  im Mischsystem wurden aus den dielektrischen Spektren in Abb. 4.5(Mitte) bestimmt, indem die Summe zweier  $G_\beta$ -Verteilungen nach Gl. (3.32) angepasst wurde. Aufgrund der unterschiedlichen Temperaturabhängigkeit von  $\alpha'$ - und  $\beta$ -Relaxation ist eine Auswertung besonders schwierig, wenn sich die Relaxationszeiten beider Prozesse sehr nahe kommen; daher wurde alternativ auch die Faltung zweier  $G_\beta$ -Verteilungen getestet, die aber zu vergleichbaren Resultaten führte. Insbesondere die Relaxationszeiten für  $T \geq 135$  K, d. h.  $\frac{1000\text{ K}}{T} \leq 7,4$ , sind aufgrund der immer stärker zusammenlaufenden Prozesse mit einer größeren Ungenauigkeit behaftet. Mit steigender Temperatur nimmt die dielektrische Relaxationsstärke des  $\beta$ -Prozesses stark zu (siehe Abb. 4.20), was mit einer Zunahme des Öffnungswinkels der lokalen Librationsbewegung interpretiert werden kann. Gleichzeitig nimmt die Stärke der  $\alpha'$ -Relaxation ab und wird zu Gunsten der  $\beta$ -Relaxation umverteilt, die schließlich bei höheren Temperaturen einer isotropen Reorientierung entspricht.

Die Zeitkonstanten der schnellen Mischungsdynamik von MTHF, die mittels QENS gemessen wurde, fügen sich für den Streuvektor  $q = 1 \text{ Å}^{-1}$  passend in das bestehende Bild ein und repräsentieren offenbar die Fortsetzung der  $\alpha'$ -Relaxation oder einer Kombination mit dem  $\beta$ -Prozess zu kurzen Zeiten. Eine methoden-übergreifende Beschreibung der Verlaufs der Relaxationszeiten durch eine Vogel-Fulcher-Tammann-Funktion (VFT) wie im Fall von reinem MTHF ist jedoch nicht möglich und ebenso versagt die globale Anpassung eines Arrhenius-Gesetzes. Vielmehr zeichnet sich ein Übergang von einem VFT-Verhalten bei hohen Temperaturen zu einem Arrhenius-förmigen Verlauf bei tiefen Temperaturen nahe des unteren Glasübergangs ab. Eine VFT-Funktion (durchgezogene Kurve) beschreibt den Verlauf bis etwa 135 K, bevor die Relaxationszeiten in ein Arrhenius-Verhalten (gestrichelte Linie) übergehen. Die Zeitkonstanten, die sich aus den intermediären Streufunktionen der beiden tiefsten Temperaturen ergeben (offene Kreise in Abb. 4.22; siehe auch 140 K und 130 K in Abb. 4.21), sind aufgrund der starken Extrapolation der Modellfunktionen mit einer großen Unsicherheit versehen. Isoliert gesehen sind diese Werte kaum signifikant, sie bekräftigen aber die Legitimität der Verknüpfung der Relaxationszeiten mit denen aus der dielektrischen Spektroskopie,

da sie im Rahmen des Fehlers mit diesen Zeitkonstanten übereinstimmen. Was bereits aus Abb. 4.16(rechts) im Zusammenhang mit der Analyse der dynamischen Strukturfaktoren ersichtlich war, bestätigte sich auch in der Auswertung der intermediären Streufunktionen: Die Relaxationszeiten zeigen bei allen untersuchten Temperaturen eine schwache Streuvektor-Abhängigkeit und verändern sich im betrachteten  $q$ -Bereich um meist weniger als eine Dekade. Die Analyse in der Zeitdomäne ergibt eine etwas schwächere  $q$ -Abhängigkeit mit  $\tau \propto q^{-0.6}$  (s. Abb. A.4 im Anhang). Man kann daher feststellen, dass die spezielle Wahl des Streuvektor keinen Einfluss auf die qualitativen Aussagen in diesem Kapitel hat.

### **VFT-Arrhenius-Übergang (fragil-stark-Übergang)**

Der sich aus der Kombination der DS- und QENS-Zeitkonstanten ergebende VFT-Arrhenius-Übergang für den  $\alpha'$ -Prozess in Abb. 4.22 ist in ähnlicher Form in anderen Systemen gefunden worden. Ein solcher Übergang ist bekannt von reinen Glasbildnern in harter räumlicher Einschränkung (*hard confinement*); insbesondere konnte ein solches Verhalten mit dielektrischer Spektroskopie für niedermolekulare und oligomere Glasbildner in nanoporösen Systemen mit Porengrößen um 5 nm beobachtet werden [174, 175]. Kürzlich wurde über dieses Phänomen auch in einer dynamisch asymmetrischen binären Polymer-Mischung berichtet, in der die dielektrischen Relaxationszeiten der Komponente mit dem geringeren  $T_g$  unterhalb des Glasübergangs der langsameren Komponente einen VFT-Arrhenius-Übergang zeigen [30]. In molekularen Systemen, wie in der hier untersuchten PS60k-50%MTHF-Mischung, kann ein solcher Übergang als Indiz für ein „intrinsisches (hartes) Confinement“ gesehen werden, das die beweglichen kleinen Moleküle unterhalb des oberen  $T_g$ s der Mischung innerhalb einer glasig erstarrten Matrix erfährt. Im Gegensatz zu den nanoporösen Systemen ist diese räumliche Einschränkung als intrinsisch zu bezeichnen, da die statische Struktur von Molekülen der Mischung gebildet wird und selbst oberhalb der Glasktemperatur ihren Zusammenhalt verliert. Ein vergleichbarer Effekt wurde auch in glasbildenden Mikroemulsionen gefunden, wo die Dynamik der Komponente innerhalb der Mizellen einen Übergang zum Arrhenius-Verhalten zeigt, wenn der Mizellendurchmesser einen Wert von etwa 5 nm unterschreitet [171]. Abweichend von den zuvor angeführten Beispielen räumlich eingeschränkter Dynamik handelt es sich im letzteren Fall um ein sogenanntes „soft confinement“, da die Glasübergangstemperatur des Mizelleninhaltes oberhalb der der Matrix liegt. In dem meisten Fällen scheint somit eine charakteristische Länge der räumlichen Einschränkung von etwa 5 nm notwendig zu sein, damit entsprechende Effekte, wie der VFT-Arrhenius-Übergang, auftreten [171, 175]. Oberhalb dieses Wertes wird in der Regel ein dynamisches Verhalten gefunden, das dem der reinen Substanz ähnelt.

Am Rande sei noch erwähnt, dass der hier für eine binäre molekulare Mischung gefundene VFT-Arrhenius-Übergang in den Zeitkonstanten (siehe Abb. 4.22) in ähnlicher Form auch für unterkühltes Wasser in der Literatur ausführlich diskutiert wird. Reines Wasser kann bei Normaldruck maximal 38 K unter die Schmelztemperatur unterkühlt werden, bevor die homogene



---

Keimbildungstemperatur bei 235 K erreicht wird und Kristallisation einsetzt [176]. Unterhalb von 130 K existieren jedoch zwei verschiedene metastabile Glasphasen. Das Glas wird beim Aufheizen zunächst flüssig und kristallisiert bei 150 K. Im Bereich zwischen 150 K und 235 K, dem sogenannten „no man’s land“, ist reines unterkühltes Wasser experimentell nicht zugänglich. Räumliche Einschränkung und die Anwesenheit innerer Grenzflächen bieten jedoch die Möglichkeit, Kristallisation zu verhindern und diesen unzugänglichen Temperaturbereich neuen Experimenten zu eröffnen [177]. Dabei zeigen sich interessante Effekte, wie z. B. ein fragil-stark-Übergang, d. h. ein Übergang von einem VFT-Verhalten der Zeitkonstanten bei hohen zu einem Arrhenius-Gesetz bei tieferen Temperaturen [178, 179]. Im Gegensatz zu den hier in Abb. 4.22 gezeigten Ergebnissen markiert in Wassersystemen zumeist ein deutlicher Knick den fragil-stark-Übergang, sodass für tiefe Temperaturen eine geringere Aktivierungsenergie als bei höheren Temperaturen gefunden wird. Wasserstoffbrücken bildende Flüssigkeiten wie Wasser reagieren bei räumlicher Einschränkung besonders sensitiv auf die Beschaffenheit der inneren Oberfläche, da eine Störung des Wasserstoffbrückennetzwerkes die intrinsischen Eigenschaften signifikant modifizieren kann. Die Analogie unter den diversen Systemen, die einen VFT-Arrhenius- bzw. fragil-stark-Übergang zeigen, legt die Schlussfolgerung nahe, dass die räumliche Einschränkung diese qualitative Änderung der Dynamik induziert. Dies gilt dann insbesondere auch für Wasser und widerspricht damit der Idee, dass der fragil-stark-Übergang mit einem unterliegenden flüssig-flüssig-Phasenübergang [180] korreliert sein könnte.

---

#### 4.4.3 Der $\alpha'$ -Prozess als isotrope Reorientierung

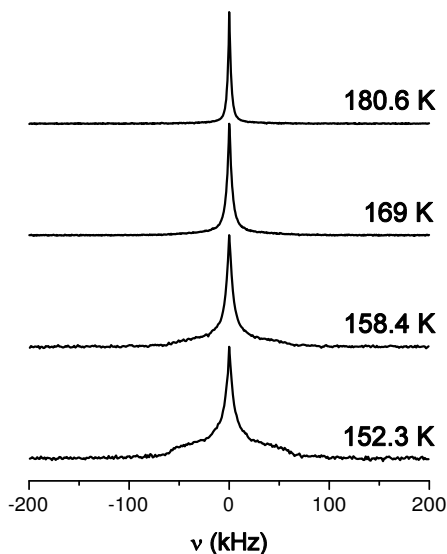
---

Über den exakten Bewegungsprozess der  $\alpha'$ -Relaxation in den untersuchten binären Systemen konnten aus den dielektrischen, kalorimetrischen und Lichtstreu-Messungen bisher nur begründete Vermutungen angestellt werden. Besonders die kalorimetrische Aktivität des  $\alpha'$ -Prozesses legt nahe, dass es sich hierbei um eine strukturelle, *isotrope* Bewegung handelt, da Sekundärrelaxationen in der Regel kein kalorimetrisches Signal aufweisen [155]. Die Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) ist in der Lage, diesbezüglich eindeutige Ergebnisse zu liefern. Mit dieser Zielsetzung wurde eine Mischung aus PS60k und 50% MTHF präpariert, in der eine ausgeprägte dynamische Asymmetrie vorliegt und in der anhand der dielektrischen Spektren eine ausreichende Stärke des  $\alpha'$ -Prozesses zu erwarten ist. Glücklicherweise stand hierfür eine kleine Menge ringdeutertes MTHF  $d_7$   $C_4D_7O-CH_3$  zur Verfügung,<sup>15</sup> womit die Reorientierung dieser Moleküle in der Mischung ohne störende Einflüsse der Methylgruppe mittels der Deuteronen-NMR untersucht werden kann. Die Deuteronen-NMR basiert auf der Wechselwirkung des elektrischen Quadrupolmoments des Deuterons mit dem elektrischen Feldgradienten am Ort des Kerns und sogenannte Festkörperspektren können mit einer geeigneten Pulssequenz gemessen werden (Details zum Experiment sind in der Literatur beschrieben [154].).

---

<sup>15</sup>Das ringdeuterte MTHF wurde von Herbert Zimmermann (MPI für Medizinische Forschung, Heidelberg) synthetisiert [157] und freundlicherweise von Roland Böhmer (TU Dortmund) für die Experimente in dieser Arbeit zur Verfügung gestellt.

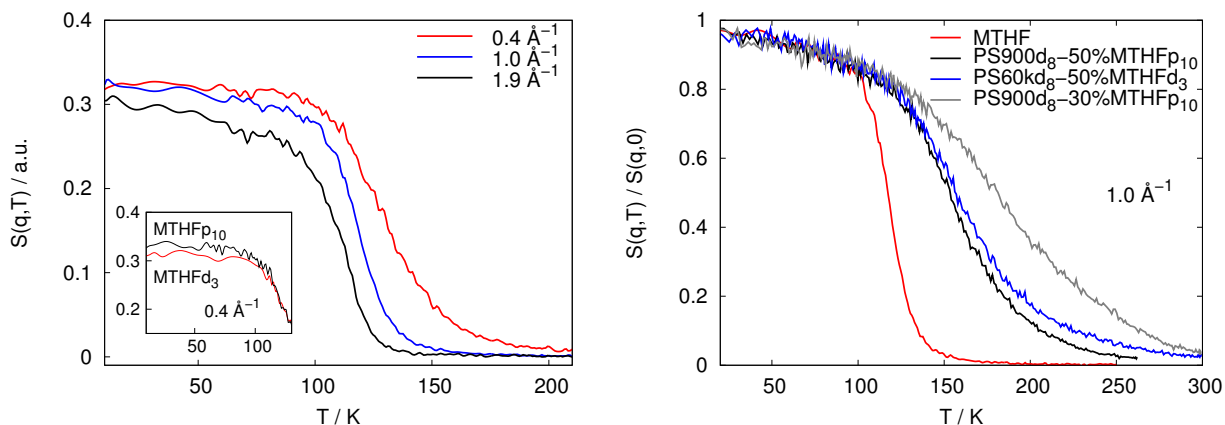




**Abbildung 4.23** NMR-Festkörperspektren von 50% MTHFd<sub>7</sub> in PS60k. Der Temperaturbereich dieser Messungen ist in Abb. 4.22 zur besseren Orientierung eingezeichnet. Die schmale Flüssigkeitslinie identifiziert den  $\alpha'$ -Prozess der MTHF-Moleküle als isotrope Reorientierung. Messungen von Sorin Lusceac (TU Darmstadt).

Dynamische Prozesse, die auf der Zeitskala des NMR-Experimentes  $\tau_{\text{NMR}} \approx 10^{-6}$  s einer langsamen Rotation mit  $\tau \gg \tau_{\text{NMR}}$  entsprechen, bei einer insgesamt isotropen Verteilung von Winkeln innerhalb der Probe, verursachen ein sogenanntes Pake-Spektrum; für den Fall  $\tau \ll \tau_{\text{NMR}}$  (schnelles Limit) verliert das Spektrum seine Struktur. Falls die Bewegung zusätzlich isotrop ist, beobachtet man eine schmale, sogenannte Flüssigkeitslinie. NMR-Messungen an der Probe PS60k-50%MTHFd<sub>7</sub> wurden nun gerade in einem Temperaturintervall durchgeführt, in dem sich der  $\alpha$ -Prozess im langsamen und der  $\alpha'$ -Prozess im schnellen Limit befindet.<sup>16</sup> Der entsprechende Temperaturbereich ist zur Orientierung in Abb. 4.22 angegeben. Die NMR-Spektren sind in Abb. 4.23 dargestellt. An dieser Stelle soll nur eine kurze, qualitative Diskussion stattfinden; weitergehende Analysen sind Gegenstand aktueller Arbeiten [162] und gehen über den Rahmen dieser Dissertation hinaus. Durch das Auftreten einer schmalen, sogenannten Flüssigkeitslinie in den Spektren zwischen 180 K und 150 K wird ein dynamischer Prozess gefunden, der mit einer isotropen molekularen Reorientierung verknüpft ist. Dem aktuellen Kenntnisstand zufolge kann dieser Prozess mit der  $\alpha'$ -Relaxation der MTHF-Moleküle in der Mischung identifiziert werden. Bei tieferen Temperaturen entwickelt sich zusätzlich ein Beitrag im Spektrum, der auf eine langsame Komponente hindeutet. Ob dieser Beitrag den langsamen, am  $\alpha$ -Prozess der Polymers teilnehmenden MTHF-Molekülen zuzuschreiben ist, oder ob aufgrund ausgeprägter dynamischer Heterogenitäten und einer breiten Relaxationszeitenverteilung der  $\alpha'$ -Prozess bereits teilweise langsam ist, kann zum jetzigen Stand der Auswertung nicht abschließend gesagt werden. Die NMR-Messungen in Abb. 4.23 konnten jedoch zweifelsfrei zeigen, dass die  $\alpha'$ -Relaxation der MTHF-Moleküle in der Mischung einer isotropen Reorientierung entspricht; dies stellt die im Zusammenhang mit dieser Arbeit wesentliche Aussage dar.

<sup>16</sup>Die Messungen wurden von Sorin Lusceac (TU Darmstadt) durchgeführt.



**Abbildung 4.24** Elastische Temperaturscans von MTHF (links) und verschiedenen Mischungen mit Polystyrol (rechts) gemessen am Rückstreuспекrometer IN16. (Links) Gemitelte Kurven für protoniertes MTHF und MTHFd<sub>3</sub>. Im Inset ist zu erkennen, dass die Methylgruppe vom protonierten MTHF keinen Beitrag im untersuchten Energiebereich liefert. Aus der  $q$ -Abhängigkeit der elastischen Intensität ergibt sich das „mean square displacement“, siehe dazu Abb. 4.25. (Rechts) Normierte Kurven für drei Polystyrol-Mischungen mit MTHF, sowie zum Vergleich für reines MTHF bei einem festen Streuvektor.

#### 4.4.4 „Mean Square Displacement“ und Einfluss der MTHF-Methylgruppe

In den quasielastischen Neutronenstreuexperimenten am Rückstreuспекrometer IN16 und am Flugzeitspektrometer IN5 wurden MTHFd<sub>3</sub> sowie PS60kd<sub>8</sub>-50%MTHFd<sub>3</sub> untersucht, wobei die Methylgruppe des MTHF jeweils deuteriert war. Inwieweit eine protonierte und in der inkohärenten Streuung sichtbare Methylgruppe einen Einfluss auf die Messungen haben kann, indem deren lokale Dynamik zu einer weiteren schnellen Relaxation in den Spektren führt, soll im Folgenden an den elastischen Temperaturscans diskutiert werden, die am IN16 gemessen wurden. Liegt die Anregungsfrequenz der Seitengruppe im zugänglichen Energiebereich, sollte ein Abfall der elastischen Intensität bei tiefen Temperaturen beobachtet werden können, der aufgrund der sehr lokalen Bewegung unabhängig vom Streuvektor ist. In zahlreichen Polymeren (Poly-Isopren, PMMA, verschiedene Poly-Siloxane etc.) konnte die Methylgruppen-Dynamik in der quasielastischen Neutronenstreuung unter anderem mit elastischen Temperaturscans nachgewiesen werden [168, 181, 182] und es wurde z. B. gezeigt, dass deren Rotation durch Beimischung anderer Polymere nicht beeinflusst wird [183]. Für niedermolekulare Glasbildner [184] und Polymere [185] wurde mittels Deuteronen-NMR gefunden, dass abhängig von sterischen Einflüssen zwischen intrinsisch langsam und schnell rotierenden Methylgruppen unterschieden werden muss; in Toluol ist die Rotation der Methylgruppe demnach wesentlich schneller als in Propylen-Carbonat, und gleiches gilt für Poly- $\alpha$ -Methylstyrol im Vergleich zu Poly-Methylphenylsiloxan.

In Abb. 4.24 sind elastische Temperaturscans von MTHF und verschiedenen Mischungen mit deuteriertem Polystyrol dargestellt. Im linken Teilbild sind elastische Temperaturscans von MTHF aufgetragen, die sich aus einer Mittelung der Messungen des protonierten und des methylgruppen-deuterierten Isomers ergeben. Im Inset ist zu erkennen, dass diese Mittelung

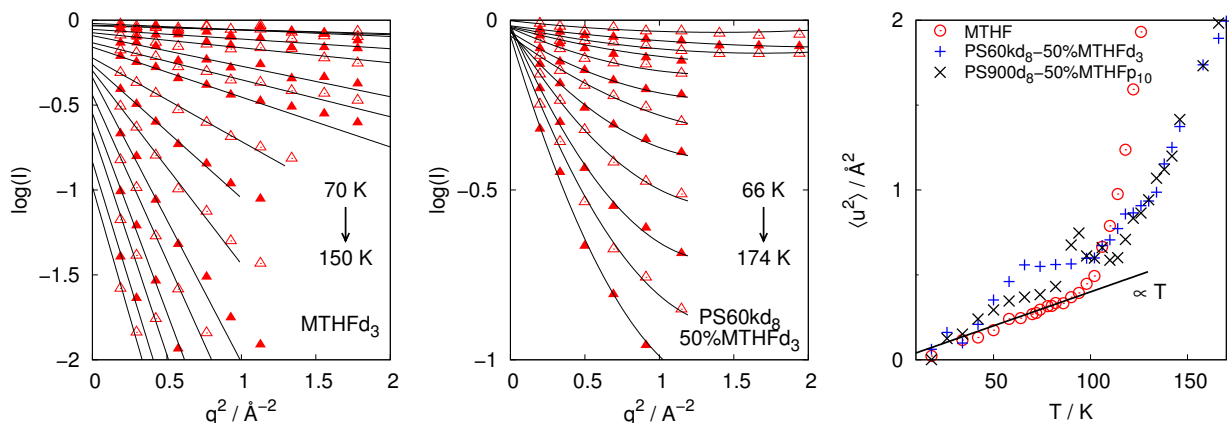
gerechtfertigt ist, da im direkten Vergleich der Einzelmessungen kein Beitrag der Methylgruppenrotation gefunden wird. Bei tiefen Temperaturen werden praktisch alle Neutronen elastisch gestreut; sobald mit steigender Temperatur die Glasdynamik schneller als die apparative Auflösung (hier etwa 4 ns) wird, steigt die Zahl inelastisch gestreuter Neutronen und bei hohen Temperaturen findet schließlich keine elastische Streuung mehr statt. Im Bereich der Stufe nimmt die inkohärent elastisch gestreute Intensität

$$I \propto \exp(-q^2 \langle u^2 \rangle / 3) \quad (4.4)$$

wie der Debye-Waller-Faktor ab, wobei  $\langle u^2 \rangle$  dem Verschiebungsquadrat (mean square displacement, MSD) der Protonen und  $q$  dem Streuvektor entspricht [168]. Das MSD kann somit aus der  $q$ -Abhängigkeit bei einer festen Temperatur bestimmt werden. Für die Temperaturabhängigkeit des MSD bei einem harmonischen Festkörper bei Temperaturen oberhalb der Debye-Temperatur sollte  $\langle u^2 \rangle(T) \propto T$  gelten.

In Abb. 4.24(rechts) sind elastische Temperaturscans von drei verschiedenen PSd8-MTHF-Mischungen bei einem festen Streuvektor von  $1 \text{ \AA}^{-1}$  und zum Vergleich der Verlauf für reines MTHF aufgetragen. Erwartungsgemäß verschiebt sich die Stufe in Abhängigkeit von der Konzentration und dem Molekulargewicht des verwendeten Polymers zu höheren Temperaturen. Nur ein geringer Unterschied ist für die Mischungen mit jeweils 50% MTHF und verschiedenen Molekulargewichten von 900 und 60.000 g/mol zu erkennen, was die Tatsache widerspiegelt, dass die hier detektierte Dynamik des unteren Glasübergangs und dementsprechend die  $\alpha'$ -Relaxation der kleinen Komponente kaum vom Molekulargewicht des Polymers abhängt, wie z. B. anhand der DSC- $T_g$ s in Abb. 4.7 gezeigt wurde. Neben der mittleren Position der Kurven auf der Temperaturachse verändert sich auch deren Form signifikant, die mit steigender Polymerkonzentration immer breiter wird und damit dynamische Heterogenitäten über einen weiten Temperaturbereich impliziert. Desweiteren ist zu beachten, dass bei tiefen Temperaturen insbesondere kein Einfluss der Methylgruppe zu erkennen ist, wenn man den Verlauf der Kurven für Mischungen mit protoniertem und methylgruppen-deutertem MTHF vergleicht. Es ist prinzipiell denkbar, dass die Methylgruppenrotation, die in reinem MTHF scheinbar langsam ist und keine Rolle spielt (siehe Inset Abb. 4.24[links]), durch die Verlangsamung der strukturellen Dynamik des gesamten Moleküls in der Mischung plötzlich schneller als diese wird, und dass dann ein Teil der Korrelation über diesen Prozess relaxiert. Offensichtlich wird dieses Szenario aber von den Messungen in Abb. 4.24(rechts) nicht bestätigt. Letztendlich muss man schlussfolgern, dass die Methylgruppenrotation im MTHF intrinsisch langsam ist, wohl bedingt durch die sterische Behinderung des am gleichen C-Atom gebundenen Protons.

In den beiden linken Teilbildern der Abb. 4.25 ist die normierte elastische Intensität in logarithmischer Darstellung gegen das Quadrat des Streuvektors aufgetragen, sodass sich nach Gl. (4.4) in der Näherung harmonischer Vibrationen ein linearer Verlauf ergeben sollte, dessen Steigung bis auf einen konstanten Faktor dem MSD entspricht. Die Bestimmung des MSD folgt der Beschreibung in der Literatur [168, 186]. Für größere Streuvektoren weicht der Verlauf mit zunehmender Temperatur immer signifikanter vom linearen Verhalten nach Gl. (4.4) ab.



**Abbildung 4.25** (Links und Mitte)  $q$ -Abhängigkeit der normierten elastischen Intensität für  $\text{MTHFd}_3$  und  $\text{PS60kd}_8$ -50% $\text{MTHFd}_3$  im angegebenen Temperaturbereich. Links wurde das harmonische Schwingungsmodell nach Gl. (4.4) angepasst (DWF), in der Mitte war eine anharmonische Korrektur notwendig. (Rechts) Mean square displacement (MSD), das sich in harmonischer Näherung aus den elastischen Intensitäten ergibt, für reines  $\text{MTHF}$  und für zwei Mischungen mit Polystyrol. Zwischen 50 und 100 K ergibt sich in den Mischungen ein größeres MSD als in reinem  $\text{MTHF}$ , das mit steigendem Molekulargewicht anwächst.

Im Fall von reinem  $\text{MTHFd}_3$  sind die nicht-harmonischen Abweichungen gering; für  $\text{MTHFd}_3$  in  $\text{PS60kd}_8$  ist jedoch ein anharmonischer Korrekturterm  $\exp(A(T) \cdot \langle u^2 \rangle^2 q^4)$  notwendig, der häufig in Flüssigkeiten und Gläsern verwendet wird [186, 187]. Eine mögliche Ursache für diese Abweichungen vom linearen Verlauf ist das in verschiedenen Mischsystemen mit Röntgen- und Neutronenstreuung gefundene Maximum in der statischen Streuintensität bei etwa  $q = 1 \text{\AA}^{-1}$  (s. Kapitel 4.5). Der Koeffizient  $A(T)$  wird auch mit dynamischen Heterogenitäten in Verbindung gesetzt [188, 189].<sup>17</sup>

Abb. 4.25(Rechts) zeigt letztendlich das sich aus der beschriebenen Auswertung ergebende temperaturabhängige MSD für reines  $\text{MTHF}$  und zwei Mischungen mit Polystyrol. Für reines  $\text{MTHF}$  bei tiefen Temperaturen wird das ideale Verhalten  $\langle u^2 \rangle(T) \propto T$  gefunden. Mit steigender Temperatur wächst das MSD erwartungsgemäß stark an, korreliert mit dem „Auftauen“ struktureller Bewegung nahe  $T_g$ .<sup>18</sup> Besonders interessant ist das Intervall zwischen 50 und 100 K, in dem das MSD von  $\text{MTHF}$  in den Mischungen das des reinen Lösungsmittels übersteigt. Dieses erstaunliche Resultat impliziert eine beschleunigte Bewegung der Protonen des  $\text{MTHF}$ -Rings mit einer sehr kleinen Amplitude. Unter Umständen ist eine Interpretation dahingehend sinnvoll, dass diese beschleunigte Bewegung gerade solchen Molekülen zuzuschreiben ist, die sich innerhalb der glasigen Matrix am weitesten entfernt von dem Polymerketten befinden. Innerhalb einer dreidimensionalen Polymermasche folgen beim Abkühlen immer mehr kleine Moleküle der Bewegung der langsamen Komponente, sodass in Richtung des Zentrums dieser Masche die Beweglichkeit zunimmt. Geht die sukzessive von außen nach innen fortschreitende Erstarrung der kleinen Moleküle mit einer Verdichtung der Struktur einher, so ist

<sup>17</sup>Der aus der Anpassung an die elastischen Intensitäten in Abb. 4.25(Mitte) resultierende anharmonische Korrekturkoeffizient  $A(T)$  wächst zu tiefen Temperaturen an und impliziert damit die Existenz ausgeprägter dynamischer Heterogenitäten.

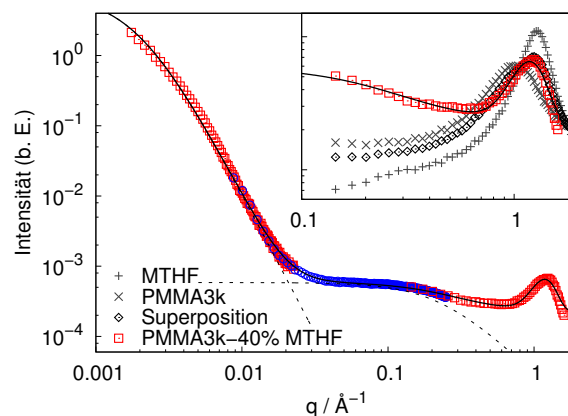
<sup>18</sup>Im Fall der Mischungen ist hier das untere  $T_g$  gemeint.

---

vorstellbar, dass den mobilsten Molekülen im Zentrum der Masche bei tiefen Temperaturen viel „freies Volumen“ für eine schnelle Bewegung bleibt. Mit steigender Vernetzung der Polymersegmente (Erhöhung des Molekulargewichts) tritt dieser Effekt deutlicher hervor, wie in Abb. 4.25(Rechts) zu sehen.

Es ist aber dringend anzumerken, dass die Berechnung des MSD insbesondere bei tiefen Temperaturen mit einer gewissen, qualitativen Ungenauigkeit behaftet ist, auf die im Folgenden kurz eingegangen werden soll. Die beiden elastischen Temperaturscans der Mischungen, aus denen sich das MSD in Abb. 4.25(Rechts) ergibt, resultieren aus einer zweiten Messzeit am Rückstreuспекrometer IN16. Diese, mit einer höheren Temperaturauflösung (Kühlrate 0,33 K/min) durchgeführten Messungen, unterscheiden sich gerade im kritischen Bereich zwischen 50 und 100 K etwas von älteren Ergebnissen (0,5 K/min). Bei letzteren ist der Verlauf des MSD der beiden untersuchten Mischungen im Temperaturintervall zwischen 50 und 100 K in etwa vertauscht, wobei aber in allen Fällen das MSD von reinem MTHF überschritten wird. Insgesamt zeichnet sich also das im vorherigen Absatz diskutierte Bild ab, dessen eingeschränkte Aussagekraft jedoch beachtet werden muss, und dessen Befunde durch weitergehende, auch inelastische Messungen im relevanten Temperaturbereich untermauert werden müssen.

**Abbildung 4.26** Kombinierte Klein- und Weitwinkelröntgenstreuungsmessungen für PMMA3k-40%MTHF (offene Kreise und Quadrate) bei Raumtemperatur. Im Weitwinkelbereich (Inset) sind zusätzlich die Messungen der reinen Komponenten (graue Symbole) und eine gewichtete Superposition der Einzelintensitäten dargestellt, um den Einfluss von Konzentrationsfluktuationen bei kleineren  $q$  zu verdeutlichen. Die Linien zeigen die globale Modellfunktion und ihre Zerlegung nach Gl. (4.5).



## 4.5 Strukturelle Eigenschaften

Das Auftreten verschiedener Prozesse in der molekularen Dynamik binärer Glasbildner, gemessen mit sich ergänzenden experimentellen Methoden, und deren charakteristische Temperaturabhängigkeiten ermöglichen wesentliche Einblicke in das Verhalten dieser Systems. Aber auch strukturelle Eigenschaften und typische Längenskalen, die die statische Struktur in solchen Mischungen charakterisieren, sind von entscheidender Bedeutung und tragen zum umfassenden Verständnis bei. Um Informationen bezüglich relevanter Längenskalen in der statischen Struktur der Dichte und der lokalen Konzentrationsverteilung zu erhalten, werden zwei ausgewählte Mischungssysteme über einen weiten Bereich von Streuvektoren mit geeigneten experimentellen Methoden untersucht, deren Wahl sich aus dem Streuvermögen der jeweiligen Probe ergibt.

### 4.5.1 PMMA-MTHF

Das Mischsystem PMMA-MTHF eignet sich hervorragend zur Untersuchung mit Röntgenstrahlung, da aufgrund des Unterschiedes in den molekularen Elektronendichten ein ausreichend starker, inhärenter Kontrast zwischen beiden Komponenten gegeben ist. Einer Elektronendichte von  $388 \text{ nm}^{-3}$  für PMMA stehen  $288 \text{ nm}^{-3}$  für MTHF gegenüber (s. auch Tab. 4.1). Um die statische Streuung über einem möglichst großen  $q$ -Bereich zu erhalten, wurden Weit- und Kleinwinkelröntgenstreuung (WAXS und SAXS) aus drei verschiedenen experimentellen Aufbauten kombiniert. Das Ergebnis ist in Abb. 4.26 für eine Mischung PMMA3k-40%MTHF dargestellt. Die Messung ist in drei Bereiche gegliedert. Die Streuung bei sehr kleinen Winkeln wurde zusammen mit dynamischen Korrelationsexperimenten gemessen, die in Kapitel 4.6 vorgestellt und diskutiert werden, während die Messung im Weitwinkelbereich mit einem separaten Aufbau an der Beamline ID10A am ESRF durchgeführt wurde. Die verbleibende Lücke im mittleren  $q$ -Bereich konnte durch die Messung an einer konventionellen SAXS-Anlage geschlossen werden, wobei hier eine Röntgenröhre als Strahlungsquelle diente.<sup>19</sup> Die Einzelmess-

<sup>19</sup>Details hierzu sind in Kapitel 3.5.1 und in der Literatur [190, 191] zu finden.

sungen wurden durch vertikale Verschiebefaktoren in den Überlappbereichen aufeinandergehoben, da keine Kalibrationsmessungen zur Bestimmung der absoluten Intensität durchgeführt wurden. Die Kompatibilität in den Übergangsbereichen ist exzellent, sodass der Datensatz letztendlich drei Größenordnungen in  $q$  überstreicht.

Im Weitwinkelbereich zeigt Abb. 4.26 außerdem Messungen der beiden reinen Komponenten und eine entsprechend der Konzentration der untersuchten Mischung gewichtete Superposition [ $I_{\text{mix}}(q) = 0,6 I_{\text{PMMA}}(q) + 0,4 I_{\text{MTHF}}(q)$ ]. Unter Vernachlässigung der Kreuzterme reproduziert diese Superposition sowohl Position, Breite als auch Intensität des Diffraktionsmaximums der Mischung; insbesondere zeigt sich aber, dass im Vergleich zur Superposition der Einzelkomponenten in der Mischung nicht-triviale Streubeiträge bei kleinen Streuvektoren ( $q < 0,6 \text{ \AA}^{-1}$ ) auftreten. Diese zusätzliche Intensität ist in Konzentrationsfluktuationen verschiedener Längenskalen begründet, die ausschließlich in der Mischung auftreten und die mit einem Ornstein-Zernike-Strukturfaktor bei mittleren  $q$  ( $0,06 \text{ \AA}^{-1} < q < 0,6 \text{ \AA}^{-1}$ ) und einer Debye-Bueche-Funktion für  $q < 0,06 \text{ \AA}^{-1}$  modelliert werden können. Die gesamte Modellfunktion ist daher

$$I(q) = \frac{I_{\text{DB}}}{(1 + (q \xi_{\text{DB}})^2)^2} + \frac{I_{\text{OZ}}}{1 + (q \xi_{\text{OZ}})^2} + I_{\text{Gauß}}(q) + I_{\text{bg}}, \quad (4.5)$$

wobei eine Gauß-Verteilung für das Maximum bei großen  $q$ , dessen Ursprung in der Nahordnung der Moleküle innerhalb der ersten Koordinationschale liegt, sowie ein konstanter Untergrund ( $I_{\text{bg}}$ ) hinzugefügt wurde.

Im mittleren  $q$ -Bereich kann der Verlauf der Streuintensität gut durch einen Ornstein-Zernike-Strukturfaktor beschrieben werden, mit einer charakteristischen Abschirmlänge oder Maschenweite des transienten Polymer-Netzwerkes von  $\xi_{\text{OZ}} = 6 \text{ \AA}$ . Den Ausführungen von de Gennes folgend [192], können sich kleine Moleküle, deren Größe unterhalb der Maschenweite des Polymer-Netzwerkes liegt, in diesem praktisch frei bewegen. Ändern sich die Größenverhältnisse, so sind die kleinen Moleküle in den Polymermaschen gefangen. Obwohl die Mischungen vergleichsweise kurze Polymer-Ketten von etwa dem Fünffachen der Kuhnlänge enthalten [166], zeigen sich dennoch deutliche Interpenetrationseffekte und die charakteristische Länge  $\xi_{\text{OZ}}$  steigt systematisch unter Verringerung der Polymer-Konzentration an,<sup>20</sup> wie für halb-verdünnte und konzentrierte Polymerlösungen erwartet wird [192, 193].

Bei den kleinsten Streuvektoren werden langreichweitige Konzentrationsfluktuationen beobachtet, die nicht einem Ornstein-Zernike-Verhalten folgen. Stattdessen wird der Verlauf von  $I(q)$  in Abb. 4.26 gut mit einer Debye-Bueche-Funktion [194] beschrieben<sup>21</sup> mit einer Korrelationslänge von  $\xi_{\text{DB}} = 51 \text{ nm}$ . Das Debye-Bueche-Modell basiert auf der Idee, dass Heterogenitäten, an denen Strahlung gestreut wird, exponentiell auf einer bestimmten Längenskala zerfallen. Die winkelabhängige Intensitätsverteilung ist dann durch den ersten Term in Gl. (4.5) gegeben mit einer einzigen charakteristischen Länge. In der Literatur gibt es eine lebhafte Diskussion bezüglich dieser Art von „Excess-Streuung“, die in halb-verdünnten und konzentrierten Polymerlösungen sowie in Polymermischungen beobachtet wird [196–198]. Sorg-

<sup>20</sup>Auf die detaillierte Darstellung dieses Ergebnisses wird hier verzichtet.

<sup>21</sup>Eine Debye-Bueche-Funktion zur Beschreibung langreichweitiger Heterogenitäten wird ebenfalls in den Referenzen [195, 196] angewendet.



---

fältige Studien haben diesen Streubeitrag als eine echte Eigenschaft solcher Mischsysteme herausgearbeitet und damit widerlegt, dass Verunreinigungen, die auch zu dieser Art von Streuung führen könnten, dafür verantwortlich sind. Des Weiteren gibt es Arbeiten, die diese Excess-Streuung mit einer Vorstufe der physikalischen Gelierung [195] oder einer attraktiven Wechselwirkung zwischen Polymersegmenten [199] in Verbindung setzen, und es wurde gefunden, dass diese von der Qualität des Lösungsmittels abhängt [200]. Es wird auch vermutet, dass eine bei halb-verdünnten und konzentrierten Polymerlösungen häufig beobachtete langsame Mode in der dynamischen Laser-Lichtstreuung, die gerade Streuvektoren im relevanten Bereich detektiert, mit dieser statischen Kleinwinkelstreuung zusammenhängt. [201, 202].

Vor dem Hintergrund dieser Diskussion ist anzumerken, dass die Excess-Streuung in der hier untersuchten Probe PMMA3k-40%MTHF sehr wahrscheinlich weder auf Staubteilchen zurückzuführen ist, da beide Komponenten im Laufe der Präparation gefiltert worden sind, noch auf Gasbläschen, die durch Zentrifugierung der Probe direkt vor der Messung beseitigt wurden. Es handelt sich auch nicht um ein Artefakt verursacht durch Strahlenschädigung der Probe mittels der hoch-intensiven Synchrotronstrahlung, da derselbe experimentelle Befund mit dem deutlich schwächeren Strahl einer Standard-Röntgenröhre erzielt wird, wie man in Abb. 4.26 im Überlappbereich um  $0,01 \text{ \AA}^{-1}$  erkennt. Für PMMA wurde auch gezeigt, dass geeignete elektromagnetische Strahlung nicht wie im Fall anderer Polymere (z. B. Polystyrol) zu einer chemischen Verknüpfung und zur Netzwerk-Bildung führt, sondern dass vielmehr eine Spaltung der Polymer-Hauptkette auftritt [203–205]. Man beachte ebenso, dass die beobachtete Kleinwinkelstreuung nahezu temperaturunabhängig ist und bereits bei Raumtemperatur auftritt, wo die Probe eine eher geringe Viskosität aufweist, wodurch die Vorstellung widerlegt wird, dass die Streuung Anzeichen eines Phasenübergangs, z. B. einer Entmischung, ist, der nur durch den Eintritt des Glasübergangs verhindert wird.

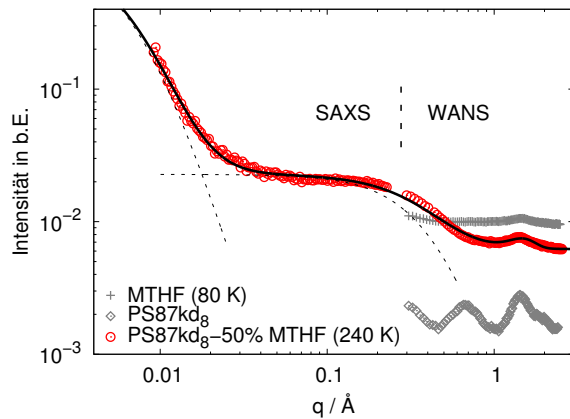
Vielmehr drängt sich die Idee auf, dass die dynamischen Heterogenitäten, die durch das Auftreten von zwei Glasübergängen in diesem und weiteren Probensystemen angezeigt werden, eng mit den mesoskaligen Inhomogenitäten verknüpft sind, die in der statischen Streuung gesehen werden. Zur Überprüfung dieser Hypothese und im Hinblick einer Verallgemeinerung auf mischbare Systeme mit zwei Glasübergängen sind jedoch weitere Untersuchungen notwendig.

---

#### 4.5.2 Polystyrol-MTHF

---

Neben den soeben diskutierten Messungen an PMMA3k-40%MTHF wurde auch eine repräsentative Polystyrol-MTHF-Mischung mit statischen Streumethoden untersucht. Es handelt sich dabei um eine Mischung von 50% MTHF in Polystyrol-87k, die sich durch einen starken dynamischen Kontrast von  $\Delta T_g \approx 290 \text{ K}$  auszeichnet. In Gegensatz zum PMMA-MTHF-System ist der Unterschied in den Elektronendichten mit  $\Delta \rho_e \approx 53 \text{ nm}^{-3}$  deutlich geringer, sodass Diffraktionsmessungen mit Röntgenstrahlung als eher schwierig angesehen werden müssen. Daher wurde zunächst eine Probe PS87kd<sub>8</sub>-40%MTHF mit deuteriertem Polymer am Weitwinkel-Neutronendiffraktometer D1b am ILL untersucht, wobei das Streuprofil in



**Abbildung 4.27** Kombination der Kleinwinkelröntgenstreuung (SAXS) und der Weitwinkelneutronenstreuung (WANS) an PS87kd<sub>8</sub>-50%MTHF. Die Linien zeigen die globale Modellfunktion und ihre Zerlegung nach Gl. (4.6). Im Weitwinkelbereich sind auch die Streuprofile der reinen Komponenten gegeben.

Abb. 4.27 für  $q > 0,25 \text{ Å}^{-1}$  dargestellt ist. Die starke inkohärente Streuung der H-Atome im MTHF vor dem Hintergrund der deutlich schwächeren Reststreuung sorgt für einen ausgeprägten Kontrast hinsichtlich Fluktuationen in der Konzentration. Um die Weitwinkeldaten zu kleineren Streuvektoren fortzusetzen, wurde schließlich ein Kleinwinkel-Röntgendiffraktogramm gemessen, und es stellte sich heraus, dass aufgrund des geringen Kontrastes eine Messzeit von etwa 15 Stunden für ein annehmbares Ergebnis erforderlich ist. Das Resultat wird in Kombination mit dem Neutronendiffraktogramm in Abb. 4.27 gezeigt. Die gemeinsame Darstellung der zum einen durch Neutronenstreuung und zum anderen durch Röntgenstreuung erhaltenen Diffraktogramme ist nicht trivial, da beiden Messungen unterschiedliche Streumechanismen zugrundeliegen. Jedoch liegt in beiden Fällen ein Streukontrast zwischen den beiden beteiligten Komponenten vor, was die Situation z. B. im Vergleich zu Mikroemulsionen, bei denen beide Messverfahren aufgrund des molekularen Aufbaus der Mizellen verschiedene Größen detektieren, sichtlich vereinfacht. Die Kombination der beiden Messungen ist in diesem Fall daher gerechtfertigt.

Die SAXS-Messung wird mittels eines vertikalen Verschiebefaktors soweit angepasst, dass sich ein kontinuierlicher Übergang in den Weitwinkelbereich ergibt. Dies wird auch ohne Überlappbereich möglich, da sich die zu schließende Lücke zwischen beiden Messungen in einem Bereich mit einer an beiden aufeinandertreffenden Kurven gut definierten Krümmung befindet. Das lokale Intensitätsmaximum bei großen  $q$  sowie der Anstieg im Kleinwinkelbereich können wie in Abb. 4.26 durch eine Gauß-Verteilung und eine Debye-Bueche-Funktion beschrieben werden. Ein Ornstein-Zernike-Strukturfaktor ist jedoch hier im Gegensatz zum PMMA-MTHF-System zur Modellierung des mittleren  $q$ -Bereiches nicht geeignet, da der experimentell gefundene Intensitätsanstieg zu steil verläuft. Stattdessen wird eine Debye-Bueche-Funktion verwendet, um den Verlauf näherungsweise zu beschreiben.

Die gesamte Modellfunktion lautet nun

$$I(q) = \frac{I_{DB}}{(1 + (q \xi_{DB})^2)^2} + \frac{I_{DB}^*}{(1 + (q \xi_{DB}^*)^2)^2} + I_{\text{Gauß}}(q) + I_{bg}. \quad (4.6)$$

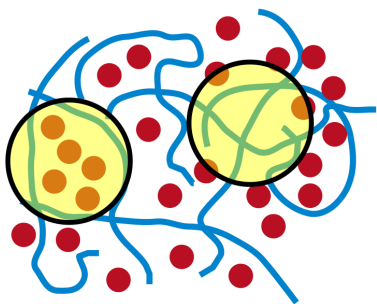
Aus der Anpassung von Gl. (4.6) an das Streuprofil ergeben sich die beiden Korrelationslängen  $\xi_{DB} \approx 14 \text{ nm}$  und  $\xi_{DB}^* \approx 2 \text{ Å}$ .  $\xi_{DB}$  wird hier vermutlich deutlich unterschätzt, da im

---

Vergleich zu Abb. 4.26 eine Messung bei sehr kleinen Streuvektoren ( $q < 0,008 \text{ \AA}^{-1}$ ) fehlt. Im mittleren  $q$ -Bereich kann die gewählte DB-Funktion den Verlauf nur approximativ beschreiben und dementsprechend ist auch  $\xi_{\text{DB}}^*$  nur als Näherungswert anzusehen. Dennoch erscheint die dem Modell von Debye und Bueche zugrunde liegende Idee exponentiell relaxierender Heterogenitäten für die untersuchten Systeme prinzipiell adäquat.

In Abb. 4.27 sind desweiteren die Streuprofile für die beiden reinen Komponenten im Weitwinkelbereich dargestellt. Für Polystyrol sind zwei Intensitätsmaxima zu erkennen. Neben dem Maximum bei  $1,4 \text{ \AA}^{-1}$ , das der Nahordnung der Monomersegmente entspricht und auch in reinem Styrol auftritt, erscheint ein diffuser Halo bei  $0,75 \text{ \AA}^{-1}$  aufgrund der räumlichen Korrelation zwischen den Polymerketten [206]. Dieser sogenannte „Interchain-Peak“ verschwindet in der Mischung mit MTHF, wodurch das Ergebnis anderer Messmethoden wie Lichtstreuung und DSC bestätigt wird, dass das Polystyrol-MTHF-System homogen auf molekularer Ebene mischbar ist.

Es sei angemerkt, dass die Ergebnisse der Polystyrol-MTHF-Mischung in ihrer Signifikanz hinter denen des PMMA-MTHF-Systems anstehen. Es konnte aber gezeigt werden, dass sich für beide Mischsysteme ein qualitativ sehr ähnlicher Verlauf der Streuprofile über bis zu drei Größenordnungen im Streuvektor ergibt.



**Abbildung 4.28** Schematische Darstellung der Mischung eines Polymers (blaue Linien) mit kleinen Molekülen (rote Punkte) in hoher Konzentration. Auf einer ausreichend kleinen Längenskala im Sub-Nanometerbereich treten inhärente Abweichungen von der makroskopischen Konzentration auf, die einer zeitlichen Fluktuation unterworfen sind.

## 4.6 Konzentrationsfluktuationen

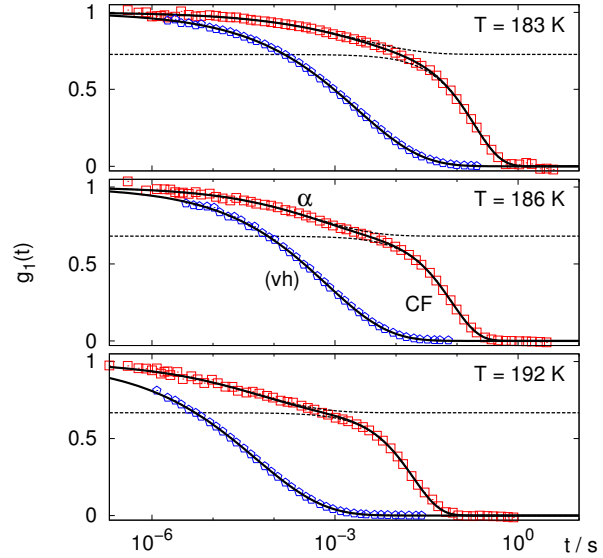
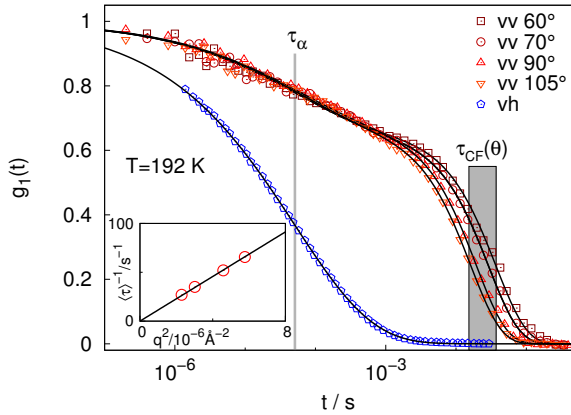
Die Analyse der strukturellen Eigenschaften von dynamisch asymmetrischen Polymer-Weichmacher-Mischungen im vorherigen Kapitel 4.5 gab wichtige Aufschlüsse über die Existenz verschiedenskaliger Konzentrationsfluktuationen in diesen Systemen. Neben Fluktuationen im Sub-Nanometerbereich, die dem Bild winziger Domänen der kleinen Moleküle und verschlungener Polymerketten entsprechen (siehe Abb. 4.28), treten auch solche auf weitaus größeren Längenskalen von einigen 10 Nanometern auf, wie z. B. für eine Mischung von PMMA und MTHF in Abb. 4.26 gezeigt werden konnte. Diese langreichweitigen Konzentrationsfluktuationen sind im Experiment der dynamischen Lichtstreuung zugänglich [124, 207–210].

### 4.6.1 Konzentrationsfluktuationen im thermodynamischen Gleichgewicht

Während die depolarisierte dynamische Lichtstreuung (DDLS) in Abwesenheit wechselwirkungsinduzierter Effekte die Reorientierung optisch anisotroper Moleküle misst, ist die dynamische Lichtstreuung in polarisierter Geometrie (VV) zusätzlich sensitiv auf Konzentrationsfluktuationen im Fall binärer Mischungen. Voraussetzung hierfür ist ein ausreichender Unterschied in den Brechungsindizes beider Komponenten. Ist dieser zu klein, dann resultiert eine lokale Fluktuation der Konzentration im Streuvolumen nicht in einer messbaren Fluktuation der Intensität.

Eine Mischung Tristyrol-30%MTHF eignet sich hervorragend für die Untersuchung mit der dynamischen Lichtstreuung, da beide Komponenten in hoher Reinheit verfügbar sind und insbesondere Tristyrol als Destillat staubfrei und chemisch rein ist. Für dieses System – die Brechungsindizes betragen  $n_{TS} = 1,58$  und  $n_{MTHF} = 1,41$  – sind in Abb. 4.29(links) einige VV-Korrelationsfunktionen bei einer festen Temperatur  $T = 192$  K für verschiedene Streuwinkel  $\theta$  dargestellt. Die schnelle winkelunabhängige Komponente entspricht dem depolarisierten Anteil, der in der polarisierten Streuung enthalten ist [114], und damit der Reorientierungsdynamik der Tristyrol-Moleküle.<sup>22</sup> Die langsame Relaxation, die in der depolarisierten Streuung nicht auftritt, kann mit langreichweitigen Konzentrationsfluktuationen identifiziert werden, die mittels kollektiver Diffusion relaxieren, sodass die mittleren Relaxationszeiten eine typische Abhängigkeit vom Streuvektor  $q$  gemäß  $\langle \tau \rangle \propto q^{-2}$  aufweisen, wie für die gewählte Temperatur

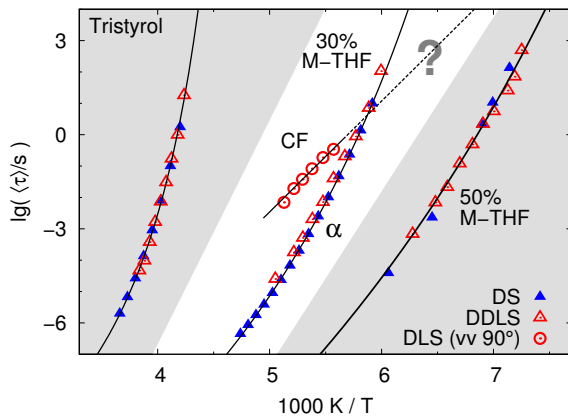
<sup>22</sup>Aufgrund der verschwindenden optischen Anisotropie von MTHF misst die depolarisierte dynamische Lichtstreuung in der vorliegenden Mischung selektiv die Tristyrol-Reorientierung; siehe dazu auch Kapitel 4.3.



**Abbildung 4.29** Korrelationsfunktionen gemessen mit polarisierter (VV) und depolarisierter (VH) dynamischer Lichtstreuung für eine Mischung Tristyrol-30%MTHF. (Links) Messungen bei  $T = 192 \text{ K}$  in VV-Geometrie bei verschiedenen Streuwinkeln sowie die zugehörige VH-Messung. Die Anpassung der Modellfunktionen an die VV-Messungen wird im Text beschrieben. Die vertikalen Balken verdeutlichen die Winkelabhängigkeit der Relaxationszeiten der verschiedenen Prozesse. Das Inset demonstriert den diffusiven Charakter der Konzentrationsfluktuationen. (Rechts) Messungen in VV- und VH-Geometrie für drei verschiedene Temperaturen.

im Inset gezeigt wird.  $q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin \theta/2$  ist der Betrag des Streuvektors mit dem Brechungsindex des Streumediums  $n$  und der Wellenlänge  $\lambda$ . Für einen gewichteten Mittelwert der Brechungsindizes beider Komponenten ergibt sich bei  $\theta = 90^\circ$  ein Streuvektor von  $q = 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ . An die VV-Korrelationsfunktionen wurde eine Modellfunktion angepasst, indem eine KWW-Funktion, deren Parameter ( $\tau_\alpha$  und  $\beta_{\text{KWW}}^\alpha$ ) sich aus der VH-Messung ergaben und konstant gehalten wurden, und eine exponentielle Relaxation kombiniert wurden. Die drei Anpassungsparameter sind die Amplitude der KWW-Funktion sowie die Amplitude und die Relaxationszeit der Exponentialfunktion. Dank der stark unterschiedlichen spektralen Form ( $\beta_{\text{KWW}}^\alpha \approx 0.4$  und  $\beta_{\text{CF}} \approx 1$ ) können beide Prozesse auch noch im Überlappbereich unterschieden werden, und eine stabile Anpassung der Modellfunktion wird erreicht, da die unabhängige Information der VH-Messung in die Analyse einbezogen wird. Dies wird in Abb. 4.29(rechts) verdeutlicht, in der für drei Temperaturen auch die beiden Komponenten der Modellfunktionen (gestrichelte Kurven) gezeigt werden.

Die sich aus dieser Analyse ergebenden Relaxationszeiten der Konzentrationsfluktuationen sind in Abb. 4.30 aufgetragen. Neben den strukturellen Relaxationszeiten von TS-30%MTHF sind dort auch solche für reines Tristyrol und eine Mischung mit 50% MTHF gezeigt, jeweils gemessen mit DDLS und dielektrischer Spektroskopie (siehe dazu Abb. 4.12 in Kapitel 4.3). Die Temperaturabhängigkeiten der  $\alpha$ -Relaxationszeiten werden gut durch eine Vogel-Fulcher-Tammann-Funktion beschrieben. Im Gegensatz dazu zeigen die Relaxationszeiten der Konzentrationsfluktuationen eine wesentlich schwächere Temperaturabhängigkeit (siehe auch [124,



**Abbildung 4.30** Relaxationszeiten der Konzentrationsfluktuationen (CF) gemessen mit polarisierter dynamischer Lichtstreuung (VV-DLS) unter einem Streuwinkel von  $90^\circ$  und des  $\alpha$ -Prozesses für Tristyrol-30%MTHF gemessen mit depolarisierter DLS und dielektrischer Spektroskopie (mittlerer Bereich). Des Weiteren sind die strukturellen Relaxationszeiten für reines Tristyrol und eine Mischung TS-50%MTHF gezeigt, wie bereits in Abb. 4.12.

207, 209]) und folgen einem Arrhenius-Gesetz mit einer Aktivierungsenthalpie von  $\Delta H_a/k_B \approx 8100$  K. Es ist bemerkenswert, dass die Relaxationszeiten der Konzentrationsfluktuationen scheinbar unbeeinflusst von den sich nähernden Zeitkonstanten des  $\alpha$ -Prozesses ihrem Arrhenius-Verlauf folgen. Sobald sich jedoch beide dynamischen Prozesse unter Verringerung der Temperatur weiter annähern, ist eine zielführende Auswertung der VV-Korrelationsfunktionen nicht mehr möglich. Der Schnittpunkt befindet sich gerade etwa bei der oberen Glasübergangstemperatur. Für noch tiefere Temperaturen, wo der extrapolierte Verlauf Konzentrationsfluktuationen suggeriert, die schneller als der  $\alpha$ -Prozess relaxieren, versagt die dynamische Lichtstreuung, weil sich die Probe außerhalb des thermodynamischen Gleichgewichts befindet. In diesem nicht-ergodischen Regime ist das Zeit-Mittel nicht mehr mit dem Ensemble-Mittel gleichzusetzen, d. h., innerhalb der Messzeit durchläuft das untersuchte Sub-Ensemble nur einen kleinen Teil aller möglichen Zustände.

Nichtdestoweniger berichteten Brown und Nicolai 1994 [209] über konventionelle DLS-Messungen an konzentrierten Polystyrol-Lösungen in Toluol, in denen zumindest ein kleiner Teil der Konzentrationsfluktuationen schneller als der  $\alpha$ -Prozess und damit innerhalb einer starren Matrix relaxiert. Im Gegensatz zu den im vorherigen Absatz diskutierten Messungen schneiden sich in der Arbeit von Brown und Nicolai die Verläufe der Zeitkonstanten beider Prozesse  $\tau_\alpha$  und  $\tau_{CF}$  jedoch bereits etwa 30 K oberhalb der Glasübergangstemperatur bei einer Relaxationszeit von ca.  $10^{-4}$  s. Dies vereinfacht zwar prinzipiell die Detektion solcher Konzentrationsfluktuationen mit  $\tau_{CF} < \tau_\alpha$ , ändert aber nichts an der Problematik, dass das System auf der Zeitskala der Konzentrationsfluktuationen nicht-ergodisch ist. Dieses Resultat ist daher äußerst kritisch einzuordnen. Der von Brown und Nicolai gefundene Übergang von einer diffusiven  $q$ -Abhängigkeit oberhalb zu einem  $q$ -unabhängigen  $\tau_{CF}(q)$  in unmittelbarer Nähe des Schnittpunktes mit  $\tau_\alpha$  konnte hier nicht reproduziert werden.

In den Modellen, die Konzentrationsfluktuationen nahe des Glasübergangs betrachten (siehe dazu Kapitel 2.2.2), werden diese Fluktuationen als stationär angenommen, d. h., dass sie sehr langsam im Vergleich zum  $\alpha$ -Prozess relaxieren. Die im Zusammenhang mit Abb. 4.30 geführte Diskussion und die Ergebnisse von Brown und Nicolai [209] legen jedoch nahe, dass diese Annahme nicht richtig sein könnte. Um belastbare Aussagen darüber zu treffen, ob und mit welchen Eigenschaften Konzentrationsfluktuationen auch unterhalb des Glasübergangs

---

existieren, ist eine experimentelle Methode erforderlich, die nicht versagt, wenn die Probe aus dem Gleichgewicht fällt und nicht-ergodisch wird, was eintritt, wenn die  $\alpha$ -Relaxation tatsächlich langsamer als gewisse Moden der Konzentrationsfluktuationen wird. Des Weiteren ist ein Experiment wünschenswert, das selektiv die Konzentrationsfluktuationen detektiert und damit eine Interferenz mit der  $\alpha$ -Relaxation im Bereich, in dem sich beide Zeitkonstanten annähern und kreuzen, vermeidet.

---

#### 4.6.2 Konzentrationsfluktuationen im nicht-ergodischen Regime

---

Die Photonenkorrelationsspektroskopie mit (teil)kohärenten Röntgenstrahlen (X-Ray Photon Correlation Spectroscopy, XPCS, siehe dazu Kapitel 3.1.3) kombiniert das zugängliche Zeitfenster der konventionellen Laser-PCS mit einer Wellenlänge (hier  $\lambda = 1,5 \text{ \AA}$ ) der einfallenden Strahlung, die intermolekularen Abständen entspricht; die erreichbaren Streuvektoren reichen von  $10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ , dem typischen Bereich der dynamischen Lichtstreuung, bis zu einigen  $\text{\AA}^{-1}$ . Gekoppelt mit einer Multispeckle-Detektion (siehe dazu Kapitel 3.1) der Streustrahlung ergibt sich eine mächtige experimentelle Methode, mit der die Dynamik auch außerhalb des thermodynamischen Gleichgewichts gemessen werden kann.

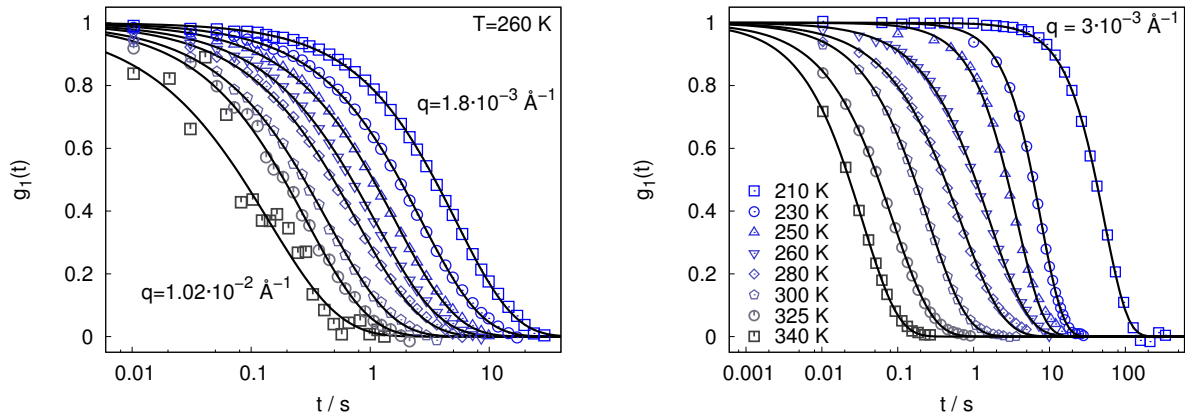
Die Sichtbarkeit von Konzentrationsfluktuationen mit einer bestimmten experimentellen Methode ist abhängig vom vorliegenden Kontrast, den diese Fluktuationen bieten. Während die dynamische Lichtstreuung sensitiv auf Variationen des Brechungsindex ist, so stellt der Kontrast in der Elektronendichte  $\rho_e$  die relevante Größe in der XPCS dar. Wie bereits in Kapitel 4.5.1 dargelegt, eignen sich PMMA-MTHF-Mischungen optimal zur Untersuchung mit Röntgenstrahlung, da der Elektronendichte-Kontrast hier mit  $\Delta\rho_e \approx 100 \text{ nm}^{-3}$  vergleichsweise hoch ist. Der Unterschied in den Brechungsindizes dieser beiden Substanzen ist hingegen nur etwa halb so groß wie für Polystyrol-MTHF-Mischungen, bei denen sich die Elektronendichten wiederum nur um  $\Delta\rho_e \approx 53 \text{ nm}^{-3}$  unterscheiden. So kann für jede experimentelle Methode ein optimales Mischsystem gewählt werden, wobei sich alle Proben durch eine starke dynamische Asymmetrie  $\Delta T_g$  und zwei unterscheidbare Glasübergänge auszeichnen. Neben der Möglichkeit, Dynamik mittels der Multispeckle-Detektion außerhalb des Gleichgewichts zu messen, bietet die XPCS einen zusätzlichen Vorteil gegenüber der dynamischen Lichtstreuung: Die Konzentrationsfluktuationen werden selektiv gemessen, da Dichtefluktuationen nur einen schwachen Kontrast in  $\rho_e$  erzeugen. Dass die Messung von Konzentrationsfluktuationen mit XPCS prinzipiell möglich ist, konnte bereits an der niedermolekularen Mischung Hexan-Nitrobenzol ( $\Delta\rho_e \approx 144 \text{ nm}^{-3}$ ) nahe der Entmischungstemperatur für kritische Fluktuationen gezeigt werden [211].

Dynamische Korrelationsexperimente mit XPCS<sup>23</sup> wurden an der Probe PMMA3k-40%MT-HF durchgeführt, die bereits ausführlich mittels DSC (Abb. 4.2[Mitte]), dielektrischer Spektroskopie (Abb. 4.5[Rechts]) und Röntgendiffraktometrie (Abb. 4.26) charakterisiert wurde. Die beiden Glasübergangstemperaturen liegen bei 245 K und 129 K. Die Dynamik der Konzentra-

---

<sup>23</sup>Für experimentelle Details siehe Kapitel 3.1.3 auf S. 38.





**Abbildung 4.31** XPCS-Korrelationsfunktionen für PMMA3k-40%MTHF mit angepassten KWW-Funktionen. Die Messdaten sind normiert auf die jeweilige Amplitude der Modellfunktion. (Links) Feste Temperatur  $T = 260 \text{ K}$ , variabler Streuvektor  $1,02 \cdot 10^{-2} \text{ Å}^{-1} > q > 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ Å}^{-1}$ . Ein KWW-Exponent  $\beta_{\text{KWW}} < 1$  und mittlere Relaxationszeiten  $\langle \tau \rangle \propto q^{-2}$  sind charakteristisch für diffusives Verhalten mit einer heterogenen Verteilung lokaler Dynamik. (Rechts) Fester Streuvektor  $q = 3,15 \cdot 10^{-3} \text{ Å}^{-1}$ , variable Temperatur. Der KWW-Exponent  $\beta_{\text{KWW}}$  wird größer, d. h., die Korrelationsfunktionen werden steiler mit fallender Temperatur.

tionsfluktuationen wurde über die Autokorrelationsfunktion der Intensität

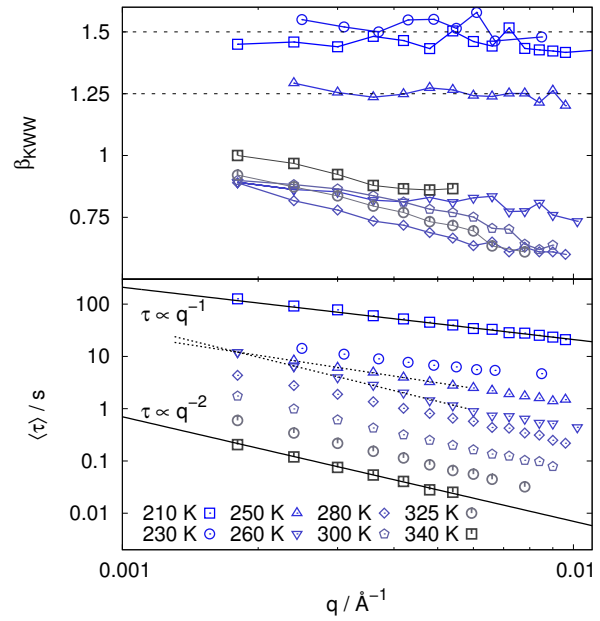
$$g_2(q, \tau) = \frac{\langle \langle I_p(t) I_p(t + \tau) \rangle_\varphi \rangle_t}{\langle \langle I_p(t) \rangle_\varphi \rangle_t^2}. \quad (4.7)$$

gemessen mit der Streuintensität  $I_p(t)$  zur Zeit  $t$  am Einzeldetektor  $p$ . Dabei wird zunächst für alle zu einem Streuvektor  $q$  zusammengefassten Einzeldetektoren die ensemble-gemittelte Korrelationsfunktion berechnet und schließlich ein Zeitmittel durchgeführt. Über die Siegert-Relation  $g_1(t) = \sqrt{(g_2(t) - 1)/b}$  kann die Feld-Autokorrelation aus  $g_2(t)$  berechnet werden auf die gleiche Weise wie für konventionelle Laser-PCS. Insbesondere ist diese Umrechnung dank der Multispeckle-Detektion und des Ensemblemittels  $\langle \dots \rangle_\varphi$  auch im nicht-ergodischen Regime gültig [126].

Abb. 4.31 zeigt mit XPCS gemessene Intensitäts-Autokorrelationsfunktionen für die binäre Mischung PMMA3k-40%MTHF.<sup>24</sup> Links sind simultan gemessene Datensätze für verschiedene Streuvektoren bei einer konstanten Temperatur von  $260 \text{ K} \approx T_g + 15 \text{ K}$  zu sehen. Eine KWW-Funktion kann die Daten gut beschreiben. Wie man es für eine zufällige Größenverteilung von Heterogenitäten im Bild des Debye-Bueche-Modells erwartet, sind die Relaxationen verbreitert im Vergleich zu einem einfach exponentiellen Zerfall; für  $T = 260 \text{ K}$  und alle höheren Temperaturen variiert der Exponent  $\beta_{\text{KWW}}$  im Bereich von 0,6 bis 1,0 mit einer schwachen Abhängigkeit vom Streuvektor  $q$  (siehe Abb. 4.32[oben]). Die  $q$ -Abhängigkeit der mittleren Relaxationszeiten  $\langle \tau \rangle \propto q^{-2}$  (siehe Abb. 4.32[unten]) offenbart eine diffusive Charakteristik der gemessenen Relaxation, wie für den kooperativen Massentransport bei Konzentrationsfluktuationen zu erwarten ist.

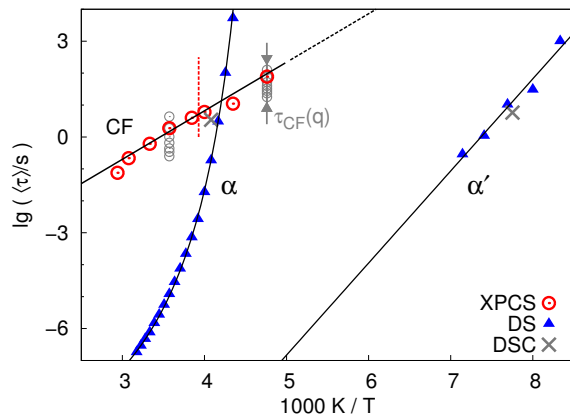
<sup>24</sup>Ein wesentlicher Teil der in diesem Kapitel präsentierten Messungen wurde bereits im *Journal of Chemical Physics* veröffentlicht [212].

**Abbildung 4.32** KWW-Exponent  $\beta_{\text{KWW}}$  (oben) und mittlere Relaxationszeit  $\langle\tau\rangle$  (unten) als Funktion des Streuvektors  $q$  in logarithmischer bzw. doppelt-logarithmischer Auftragung. Gleiche Symbole kennzeichnen eine Temperatur. Die durchgezogenen Geraden repräsentieren die Grenzfälle  $\langle\tau\rangle \propto q^{-2}$  (diffusiv) und  $\langle\tau\rangle \propto q^{-1}$  (ballistisch). Im oberen Teilbild sind die Punkte durch Hilfslinien verbunden. Erklärung der gestrichelten Linien im Text.



In Abb. 4.31(links) sind auch die Grenzen dieses speziellen Experiments zu erkennen. Obgleich mit XPCS prinzipiell Korrelationsfunktionen bei großen Streuvektoren bis zu einigen  $\text{\AA}^{-1}$  messbar sind, reduziert die niedrige Streuintensität im gegenwärtigen molekularen System den Kontrast bei großen und mittleren  $q$  soweit, dass der effektive  $q$ -Bereich hier auf Werte  $q \leq 10^{-2} \text{\AA}^{-1}$  limitiert ist.

In Abb. 4.31(rechts) sind Korrelationsfunktionen für einen festen Streuvektor  $q = 3,15 \cdot 10^{-3} \text{\AA}^{-1}$ , der etwa dem Wert aus der dynamischen Lichtstreuung entspricht, bei verschiedenen Temperaturen dargestellt. Jenseits der erwarteten Verlangsamung der Relaxation mit sinkender Temperatur ist offenbar das Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip verletzt. Die bei hohen Temperaturen signifikante Verbreiterung der Relaxation ( $\beta_{\text{KWW}} < 1$ ) nimmt sukzessive ab, wenn man die Temperatur verringert. Bei tiefen Temperaturen nahe und unterhalb des oberen Glasübergangs  $T_g = 245 \text{ K}$  wird  $\beta_{\text{KWW}}$  sogar größer als 1. Dieses Verhalten wird für alle zugänglichen Streuvektoren beobachtet und ist in Abb. 4.32(oben) dargestellt. Einhergehend mit diesem thermisch induzierten Übergang von gestreckten zu gestauchten exponentiellen Relaxationen (*stretched to compressed transition*), ändert sich auch die  $q$ -Abhängigkeit der mittleren Relaxationszeiten fundamental, während man die Probe unter  $T_g$  abkühlt. Für Temperaturen  $T \gg T_g$  relaxieren die beobachteten Fluktuationen diffusiv mit einer heterogenen Verteilung der lokalen Dynamik ( $\langle\tau\rangle \propto q^{-2}$  und  $\beta_{\text{KWW}} < 1$ ), siehe Abb. 4.32. Bei Annäherung an die Glasübergangstemperatur findet ein Übergang zu einem ungewöhnlichen nicht-diffusiven Verhalten statt, in der Form, dass sich die  $q$ -Abhängigkeit der Relaxationszeiten qualitativ von  $\langle\tau\rangle \propto q^{-2}$  nach  $\langle\tau\rangle \propto q^{-1}$  ändert, siehe Abb. 4.32. Letztere Abhängigkeit wird häufig als „ballistisch“ bezeichnet, da  $\tau \propto q^{-1}$  eine charakteristische Geschwindigkeit  $v_0 = 1/q\tau$  impliziert und die Vorstellung nahelegt, dass die Richtung einiger aufeinander folgender molekularer Verschiebungen gleich bleibt, wohingegen die Bewegungsabfolge bei Brownscher Bewegung vollkommen unkorreliert ist [112]. Man beachte, dass aufgrund der variierenden



**Abbildung 4.33** Relaxationszeiten der Konzentrationsfluktuationen (XPCS-Daten bei repräsentativem  $q$ -Wert von  $3,15 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ ) sowie des  $\alpha$ - und  $\alpha'$ -Prozesses (gemessen mit DS) in Arrhenius-Auftragung. Die Linien entsprechen Vogel-Fulcher-Tammann- bzw. Arrhenius-Funktionen. Die kalorimetrischen Zeitkonstanten (DSC) sind gemäß Gl. (4.1) berechnet. Für 210 K und 280 K ist exemplarisch die Variation  $\tau_{CF}(q)$  mit dem Streuvektor gezeigt (graue Kreise). Die vertikale Linie markiert den Übergang von diffusivem (hohe  $T$ ) zu ballistischem Verhalten der Konzentrationsfluktuationen.

$q$ -Abhängigkeit von  $\langle \tau \rangle$  als Funktion der Temperatur die Verläufe von  $\tau(q)$  im Bereich kleinster  $q$  zwischen 230 K und 260 K zusammenzulaufen scheinen oder sich gar gegenseitig schneiden. Daraus würde eine sehr merkwürdige Temperaturabhängigkeit von  $\tau$  unterhalb eines bestimmten Streuvektors resultieren. Dies kann leider nicht näher untersucht werden, da der Wellenvektorbereich für kleine  $q$  beschränkt ist, insbesondere für 230 K und 250 K, da hier eine geringfügig abweichende Primärstrahlgeometrie gewählt werden musste.

Gestaucht exponentielle Relaxation (*compressed exponential relaxation*) mit  $\beta_{KWW} > 1$  und ein entsprechender Übergang zu einer ballistischen Wellenvektorabhängigkeit der Zeitkonstanten wurde für eine Vielzahl von Systemen weicher Materie außerhalb des thermodynamischen Gleichgewichts gefunden [104–111], die einen sogenannten *Jamming-Übergang* zeigen. Eine Einführung in das Konzept des Jamming-Übergang und aktuelle Literatur wurde in Kapitel 2.3 gegeben. Es sei jedoch angemerkt, dass – nach bestem Wissen – über ein solches Verhalten bei einem vergleichsweise einfachen molekularen System wie im vorliegenden Fall bisher nicht berichtet wurde.

### Konzentrationsfluktuationen und die strukturelle Relaxation

In Abb. 4.33 sind die Zeitkonstanten relevanter Relaxationsprozesse gemessen mit verschiedenen experimentellen Methoden aufgetragen. Neben den mittleren XPCS-Relaxationszeiten der langreichweitigen Konzentrationsfluktuationen  $\tau_{CF}$  sind auch die strukturellen Relaxationszeiten der kalorimetrisch aktiven Prozesse  $\alpha$  und  $\alpha'$  aufgetragen, die mittels dielektrischer Spektroskopie bestimmt wurden. Für eine qualitative Diskussion wird  $\tau_{CF}$  bei einem repräsentativen Streuvektor von  $3,15 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$  gezeigt; die spezielle Wahl des Streuvektors  $q$  ändert nichts am prinzipiellen Verlauf von  $\tau_{CF}(T)$  in Relation zu  $\tau_{\alpha}(T)$ , wie durch die schwache Variation von  $\tau_{CF}(q)$  im Messbereich  $1 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1} > q > 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$  für 210 K und 280 K in Abb. 4.33 exemplarisch gezeigt wird (graue Kreise). Weiterhin sind die kalorimetrischen Zeitkonstanten bei  $T_g$  nach Gl. (4.1) aufgetragen. Im Gegensatz zu den langreichweitigen Konzentrationsfluktuationen auf einer Längenskala von etwa 50 nm, spiegelt die Dipolreorientierung die strukturelle Relaxation auf intermolekularen Abständen wider.

Die Temperaturabhängigkeit der Zeitkonstanten in Abb. 4.33 wird durch eine Vogel-Fulcher-

Tammann- und zwei Arrhenius-Funktionen beschrieben. Wie bereits in den Lichtstreu-Messungen an TS-30%MTHF in Abb. 4.30 zu sehen war, zeigen auch hier die Konzentrationsfluktuationen mit einer Aktivierungsenthalpie von  $\Delta H_a/k_B \approx 3500$  K eine wesentlich schwächere Temperaturabhängigkeit als die  $\alpha$ -Relaxation, deren Aktivierungsenthalpie bei  $T_g$  etwa einen Faktor 10 größer ist. Der Schnittpunkt der Verläufe beider Zeitkonstanten liegt wie schon für die TS-30%MTHF-Mischung nahe der oberen Glasübergangstemperatur  $T_g$  mit einer schwachen Abhängigkeit von der speziellen Wahl des Streuvektors  $q$ . Die gestrichelte vertikale Linie markiert den Übergang vom diffusiven Verhalten ( $\langle \tau_{CF} \rangle \propto q^{-2}$  und  $\beta_{KWW} \leq 1$ ) der Konzentrationsfluktuationen bei hohen Temperaturen ins ballistische Regime ( $\langle \tau_{CF} \rangle \propto q^{-1}$  und  $\beta_{KWW} > 1$ ) einer Nicht-Gleichgewichts-Dynamik nahe und unterhalb  $T_g$ . Die Zeitskalentrennung auf mikroskopischer Ebene und infolgedessen die bimodale strukturelle Relaxation, die sich in zwei Glasübergängen äußert, bestimmt die Dynamik auf der mesoskopischen Längenskala der Konzentrationsfluktuationen. Insbesondere die auch unterhalb des oberen  $T_g$  verbleibenden strukturellen Freiheitsgrade ( $\alpha'$ -Relaxation) sind für die außergewöhnliche mesoskopische Dynamik verantwortlich.

Neben den bereits erwähnten Resultaten von Brown und Nicolai [209] hinsichtlich Konzentrationsfluktuationen, die zum Teil schneller als  $\tau_\alpha$  relaxieren, wurden ähnliche Beobachtungen auch für dynamisch asymmetrische Polymer-Mischungen gemacht, wo wiederum nahe  $T_g$  die rheologische Relaxationszeit mit  $\tau_{CF}$  zusammenfällt [213]. Der Autor unterscheidet zwischen viskosem ( $\tau_\alpha < \tau_{CF}$ ) und gel-artigem ( $\tau_\alpha > \tau_{CF}$ ) Verhalten und folgert schließlich, dass im letzteren Fall eine vernetzte Struktur der langsamen Komponente innerhalb einer weichen Matrix existieren muss.

Dieses Bild ähnelt dem eines kolloidalen Gels, in dem wechselwirkende kolloidale Teilchen eine Netzwerkstruktur innerhalb einer flüssigeren Matrix bilden können. Interessanterweise wurde in solchen Systemen die zuvor beschriebene anormale  $q$ -Abhängigkeit der Relaxationszeiten und der spektralen Form in diversen Lichtstreu- und XPCS-Experimenten gefunden [104, 109, 112, 167, 214] und kürzlich wurden dieselben Phänomene in einer verdünnten Suspension von Nanopartikeln (Gold bzw. Silika) in einer unterkühlten Flüssigkeit beobachtet [110, 111].

Um diese experimentellen Befunde in kolloidalen Gelen zu erklären, wurden Überlegungen angestellt, diese ungewöhnlichen dynamischen Eigenschaften auf die Relaxation von internen Spannungen in solchen Nicht-Gleichgewichts-Systemen zurückzuführen [110, 111]. In diesem Bild baut sich auf mikroskopischer Ebene eine interne Spannung aufgrund von Kraft-Dipolen auf, die durch sogenannte Mikro-Kollapse, d. h. lokale molekulare Umordnungen, entstehen, und die ihrerseits zu einer kompakteren und dichteren Struktur des Gels führen. Obwohl eine Übertragung dieser Idee auf ein molekulares System mit ausgeprägter dynamischer Asymmetrie nicht trivial ist, stellt es sich als aufschlussreich heraus, einige Details der relevanten Modelle aus phänomenologischer Sicht zu betrachten. Die KWW-Exponenten  $\beta_{KWW} \approx 3/2$  und  $\beta_{KWW} \approx 5/4$  in Abb. 4.32 (oben, gestrichelte Linien) für die gestaucht exponentiellen Relaxationen stimmen mit denen aus dem Modell von Bouchaud et al. [214] überein. In diesem Modell werden zwei Skalengesetze  $-\log S(q, t) \propto (qt)^{3/2}$  und  $-\log S(q, t) \propto (qt)^{5/4}$  identifiziert, die ab-

hängig davon zutreffen, wie sich  $t$  zu einer charakteristischen Zeit  $t_q$  verhält, die der Zeitskala der lokalen Umordnungen entspricht. Die hier vorgestellten XPCS-Messungen betreffend, würde dies implizieren, dass für  $T = 250 \text{ K}$   $t \gg t_q$  und für  $T = 230 \text{ K}$   $t \ll t_q$  jeweils für alle  $q$  gilt, da in keinem der Datensätze ein Übergangsbereich im Skalenverhalten von  $\log(-\log S(q, t))$  gegen  $\log(qt)$  beobachtet werden konnte. Es ist vorstellbar, dass  $t_q$  eine wesentlich stärkere Temperaturabhängigkeit als  $\tau_{\text{CF}}$  aufweist und eher dem Vogel-Fulcher-Tammann-Verlauf der  $\alpha$ -Relaxation folgt. In der Tat ergibt sich für  $250 \text{ K}$   $t > t_\alpha$  und für  $230 \text{ K}$   $t < t_\alpha$ , sodass im dazwischen liegenden Temperaturbereich, wo  $t \approx t_q$  gilt, ein Übergang zwischen den Skalengesetzen sichtbar werden sollte. Dies könnte durch weitere Untersuchungen im relevanten Temperaturintervall geklärt werden.

### ***Dynamische Suszeptibilität: Quantifizierung der dynamischen Heterogenität***

Um die dynamischen Heterogenitäten, die in den Relaxationsprozessen von Gläsern und unterkühlten Flüssigkeiten eine wichtige Rolle spielen, quantitativ zu erfassen, wurden in letzter Zeit ausführlich Korrelationsfunktionen (KF) höherer Ordnung und entsprechende dynamische Suszeptibilitäten untersucht [84, 215–219]. Die traditionelle Lichtstreuung misst die Intensitäts-KF  $g_2(t) - 1$ , die aufgrund der Mittelung über Raum und Zeit keinerlei Informationen über dynamische Heterogenitäten enthält, und kann daher nicht unterscheiden, ob die gemessene Dynamik der der einzelnen Einheiten entspricht oder aus einer Mittelung über schnelle und langsame Einheiten resultiert. KF höherer Ordnung, wie z. B. die Vier-Zeiten-KF  $g^{(4)}(t, T) = \langle I(t_0)I(t_0 + T)I(t_0 + t)I(t_0 + t + T) \rangle_{t_0} / \langle I \rangle_{t_0}^4$ , beinhalten zwar mehr Information bezüglich zeitlicher Heterogenität der Dynamik [220], müssen aber weiterhin über eine lange Messzeit gemittelt werden, was insbesondere bei langsamen Prozessen in Gläsern und unterkühlten Flüssigkeiten zu Schwierigkeiten führt.

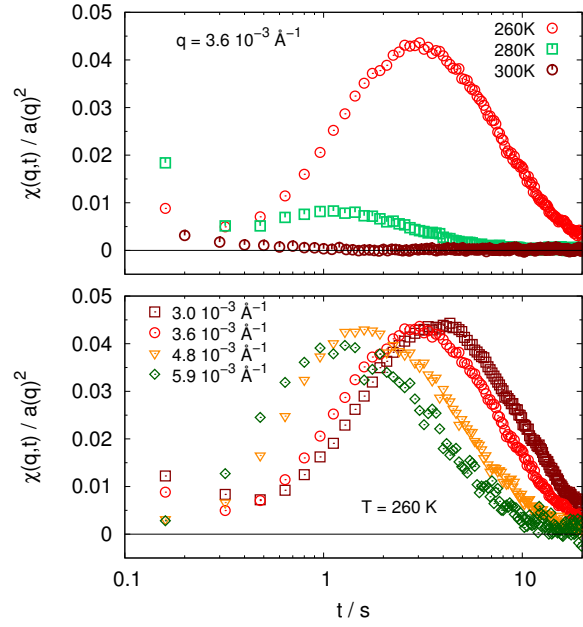
Vor einigen Jahren wurde ein alternatives Verfahren zur Messung zeitlicher dynamischer Heterogenitäten mit Streuexperimenten entwickelt: Die zeitaufgelöste Korrelation (*time resolved correlation*, TRC) [221] nutzt dabei die weitreichenden Möglichkeiten der Multispeckle-Detektion (siehe Kapitel 3.1, S. 28). Ein positionssensitiver 2D-Detektor nimmt eine Serie von Bildern des Speckle-Musters der Streustrahlung auf, und anschließend kann der momentane Grad der Korrelation<sup>25</sup> der Streuintensität  $c(q, t, t_0)$  in der Form einer Zwei-Zeiten-Korrelationsfunktion bestimmt werden [222]:

$$c(q, t, t_0) = \frac{\langle I_p(t_0) I_p(t_0 + t) \rangle_\varphi}{\langle I_p(t_0) \rangle_\varphi \langle I_p(t_0 + t) \rangle_\varphi} - 1 \quad (4.8)$$

mit der ensemble-gemittelten Korrelation  $\langle \dots \rangle_\varphi$  über alle Einzeldetektoren, die zu ein und demselben Betrag des Streuvektors  $q$  zusammengefasst werden.  $c(q, t, t_0)$  unterscheidet sich sowohl von der Intensitäts-Auto-KF in klassischen Lichtstreu-Experimenten als auch von der Multispeckle-KF. Gl. (4.8) geht jedoch bei zeitlicher Mittelung  $\langle \dots \rangle_{t_0}$  in Gl. (4.7) über, d. h.

<sup>25</sup>Der Grad der Korrelation zwischen Paaren von Einzelbildern mit einer Verzögerungszeit  $t$  wird gemessen als Funktion der Zeit  $t_0$ , bei der das erste Bild aufgenommen wurde.

**Abbildung 4.34** Zeitliche Varianz  $\chi(q, t)$  des momentanen Korrelationsgrades  $c(q, t, t_0)$  bei verschiedenen Temperaturen (oben) und verschiedenen Streuvektoren (unten).  $\chi$  ist mit der quadratischen Amplitude der entsprechenden Relaxation in  $g_2 - 1$  normiert. Ein Maximum im Verlauf der Kurven kennzeichnet dynamische Heterogenitäten.



$g_2(q, t) - 1 = \langle c(q, t, t_0) \rangle_{t_0}$ . Die Varianz von  $c(q, t, t_0)$  ist das niedrigste Moment, das Informationen über dynamische Fluktuationen liefert, und berechnet sich gemäß

$$\chi(q, t) = \langle c(q, t, t_0)^2 \rangle_{t_0} - \langle c(q, t, t_0) \rangle_{t_0}^2. \quad (4.9)$$

$\chi(q, t)$  entspricht dabei dem TRC-Analogon der dynamischen Vier-Punkt-Suszeptibilität  $\chi_4$  in zahlreichen Computer-Simulationen und theoretischen Arbeiten; dabei berechnet sich  $\chi_4$  aus einer zeitabhängigen Vier-Punkt-Dichtekorrelationsfunktion  $G_4(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4, t)$  über  $\chi_4(t) = c \cdot \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 d\mathbf{r}_4 G_4(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4, t)$  mit einem Vorfaktor  $c$  [223, 224]. Während  $\chi$  in Gl. (4.9) zeitliche Heterogenitäten und  $\chi_4$  räumliche Heterogenitäten charakterisieren, sodass beide Größen unterschiedliche dynamische Eigenschaften messen, kann man  $\chi$  und  $\chi_4$  möglicherweise in Verbindung bringen, wenn man feststellt, dass eine anwachsende Länge, über die die Dynamik kooperativ ist, weniger dynamisch unabhängige Einheiten innerhalb des Streuvolumens und gleichzeitig ausgeprägtere zeitliche Fluktuationen implizieren würde [103]. Für einen quantitativen Vergleich der Werte von  $\chi$  bei verschiedenen Streuvektoren  $q$ , wird  $\chi$  mit der quadratischen Amplitude  $a^2(q)$  der Relaxation in  $g_2 - 1$  normiert [167].

Dank der Multispeckle-Detektion kann für die XPCS-Messungen an PMMA-40%MTHF die dynamische Suszeptibilität  $\chi(q, t)$  berechnet werden. Die Ergebnisse in Abb. 4.34 zeigen durch das Auftreten eines Maximums in der Tat die Existenz dynamischer Heterogenitäten in der untersuchten binären Mischung und ähneln den Befunden, die in zahlreichen Systemen weicher Materie durch Experimente und Simulationen erlangt wurden [84, 112, 167, 218]. Die Position  $t^*$  des Maximums spiegelt dabei die mittlere charakteristische Zerfallszeit jener Korrelationsfunktion wider, bei der die stärksten Fluktuationen auftreten, während die Höhe  $\chi^* = \chi(t = t^*)$  ein Maß für die Längenskala der dynamischen Korrelation ist [222, 225]. Zunächst sei angemerkt, dass die dynamischen Heterogenitäten mit sinkender Temperatur zunehmen, da die



räumliche Ausdehnung dynamischer Korrelationen in Annäherung an die Glasübergangstemperatur anwächst. Die  $q$ -Abhängigkeit von  $\chi^*$  betreffend wurde kürzlich in verschiedenen Systemen gefunden, dass  $\chi^*(q)$  wiederum ein Maximum aufweist bei Wellenvektoren, die etwa der Längenskala der beteiligten Teilchen entspricht [112, 225, 226], wobei dieses Verhalten durch ein Skalierungs-Konzept ansatzweise verstanden werden konnte [112].

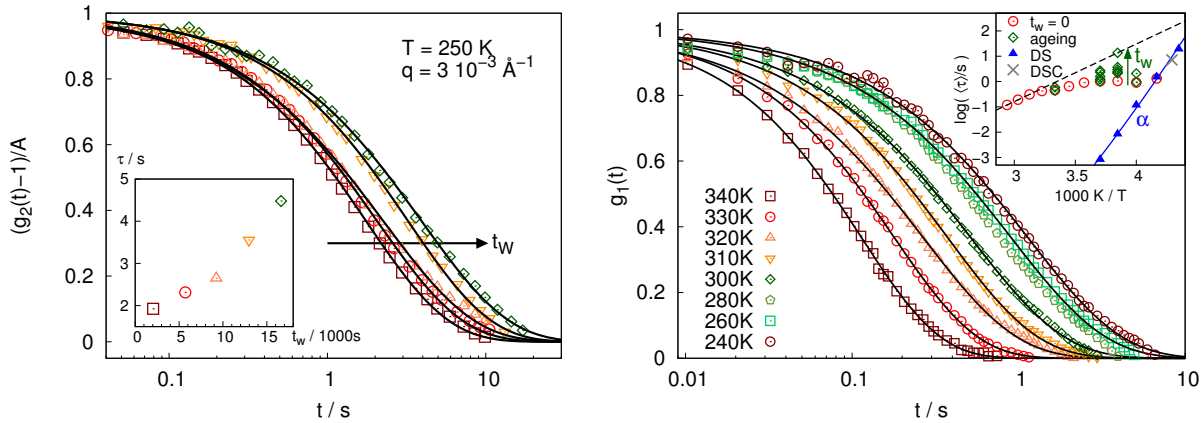
Im vergleichsweise schmalen  $q$ -Bereich, für den  $\chi(q, t)$  hier ausgewertet werden konnte, zeigt sich hingegen im Fall der binären Mischung PMMA-40%MTHF keine nennenswerte  $q$ -Abhängigkeit von  $\chi^*$  bei den untersuchten Temperaturen (siehe Abb. 4.34( unten) für  $T = 260$  K). Dies muss keineswegs im Widerspruch zu den angeführten Referenzen stehen, die über ein Maximum in  $\chi^*(q)$  berichten; eine mögliche Erklärung, warum im gegenwärtigen Probensystem keine  $q$ -Abhängigkeit gefunden wird, könnte sein, dass  $\chi^*(q)$  nur in einem begrenzten  $q$ -Intervall um ein breites Maximum betrachtet wird. Für größere Streuvektoren ist  $\chi(q, t)$  aufgrund der schwachen Streuung der Probe nicht zugänglich. Wenn man nun davon ausgeht, dass die in den XPCS-Messungen untersuchten „Objekte“ langreichweitige Konzentrationsfluktuationen in der Größenordnung von  $\xi \approx 50$  nm sind, wie das statische Streuprofil in Abb. 4.26 nahelegt, und wenn man ein Maximum von  $\chi^*(q)$  bei einem mittleren Streuvektor von  $q^* = 5 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$  annimmt, erhält man  $q^* \cdot \xi \approx 2.5$ . Dieser Wert liegt in einer Größenordnung mit Werten für  $q^* \cdot R \approx 1 - 10$ , die sich für kolloidale Gele (mit dem Teilchenradius  $R$ ) aus Experimenten und Computer-Simulationen ergeben [112, 225].

### **Konzentrationsfluktuationen und Ageing**

Bei der Untersuchung der Dynamik in der Nähe und unterhalb der Glasübergangstemperatur ist prinzipiell zu erwarten, dass sich die untersuchten Relaxationen auf der Zeitskala einer Wartezeit  $t_W$  verlangsamen, innerhalb derer die strukturelle Relaxation noch zu molekularen Umordnungsprozessen in der Lage ist. Man bezeichnet solche Effekte als Ageing. Weit unterhalb  $T_g$  werden diese Prozesse jedoch so langsam, dass die Struktur praktisch eingefroren ist und in der Regel kein Ageing mehr beobachtet wird. Die in der PMMA-MTHF-Mischung gefundenen Konzentrationsfluktuationen im Bereich des Glasübergangs, die teils schneller als  $\tau_\alpha$  relaxieren und klare Anzeichen einer Nicht-Gleichgewichts-Dynamik zeigen, sind interessante „Objekte“, um das Auftreten von Ageing-Effekten nahe  $T_g$  zu untersuchen.

In der Tat zeigt die Relaxation der Konzentrationsfluktuationen in der Nähe des oberen Glasübergangs Ageing-Effekte, wie in Abb. 4.35 für zwei untersuchte PMMA-MTHF-Mischungen dargestellt. Im linken Teilbild sind XPCS-Korrelationsfunktionen für PMMA3k-40%MTHF bei 250 K und einem festen Streuvektor aufgetragen, die sich mit steigender Wartezeit  $t_W$  verlangsamen. Dabei bedeutet  $t_W = 0$ , dass die Messung unmittelbar nach Stabilisierung der Temperatur gestartet wurde. Das Inset zeigt die mittleren Relaxationszeiten als Funktion von  $t_W$  und man erkennt eine monotone Zunahme je mehr Zeit nach Stabilisierung der Temperatur bis zum Startpunkt der Messung vergeht. Ausführliche Ageing-Messungen wurden an einem zweiten Mischsystem durchgeführt, wobei es sich um PMMA4k-40%MTHF handelt mit einem Polymer mit geringfügig größerem Molekulargewicht aber deutlich niedrigerem Polydisper-





**Abbildung 4.35** Ageing der Konzentrationsfluktuationen in PMMA-MTHF-Mischungen. (Links) Wartezeit-Abhängigkeit der XPCS-Korrelationsfunktionen für PMMA3k-40%MTHF bei 250 K. Das Inset zeigt die Zunahme der Relaxationszeit mit  $t_W$ . (Rechts) XPCS-Korrelationsfunktionen für PMMA4k-40%MTHF bei  $t_W = 0$ . Inset: Relaxationszeiten der Konzentrationsfluktuationen für  $t_W = 0$  und  $t_W > 0$  (ageing,  $t_W = 10\text{ min...10 h}$ ) sowie dielektrische und kalorimetrische Zeitkonstanten für den  $\alpha$ -Prozess.

sitätsindex ( $PDI=1,05$ , siehe auch Tab. 4.1). In Abb. 4.35(rechts) sind die XPCS-Korrelationsfunktionen bei verschiedenen Temperaturen für einen festen Streuvektor bei  $t_W = 0$  aufgetragen. Analog zu der Mischung mit dem kürzeren Polymer findet man leicht gestreckt exponentielle Relaxationen im Regime  $\tau_{CF} > \tau_\alpha$  und eine diffusive Wellenvektorabhängigkeit  $\tau_{CF} \propto q^{-2}$ . Im Inset sind neben den Zeitkonstanten  $\tau_{CF}$  bei  $t_W = 0$  auch solche für  $t_W > 0$  gezeigt und des Weiteren die Relaxationszeiten für den  $\alpha$ -Prozess aus dielektrischen und kalorimetrischen Messungen. Erstaunlicherweise ist bereits weit oberhalb der Glasübergangstemperatur eine Abhängigkeit der Zeitkonstanten der Konzentrationsfluktuationen von der Wartezeit  $t_W$  festzustellen. Für lange Wartezeiten werden die Konzentrationsfluktuationen langsamer und die Zeitkonstanten scheinen sich einem temperaturabhängigen Gleichgewichtswert anzunähern, der durch die Messungen bei den höchsten Temperaturen extrapoliert werden kann (gestrichelte Linie im Inset);  $t_W$  nimmt dabei Werte zwischen zehn Minuten und zehn Stunden an. Bei 260 K wurde der Gleichgewichtswert nach einer Wartezeit von etwa zehn Stunden erreicht. Dabei ist zu beachten, dass man stets die Überlagerung zweier Effekte sieht: Erstens existiert Ageing der Konzentrationsfluktuationen, zweitens ist die Dynamik stark heterogen, wie für PMMA3k-40%MTHF in Abb. 4.34 gezeigt werden konnte, sodass die Zeitkonstanten  $\tau_{CF}$  starken Schwankungen unterworfen sind. Aus den bisherigen Messungen konnte jedoch nicht erkannt werden, dass für lange Wartezeiten tatsächlich ein stationärer Wert erreicht wird, der auch bei noch längeren Wartezeiten nicht mehr überschritten wird. Unter Umständen sind hier Experimente mit noch längerer Dauer erforderlich. Von besonderem Interesse wären auch Ageing-Messungen im nicht-ergodischen Regime, wo zumindest für  $t_W = 0$   $\tau_{CF} < \tau_\alpha$  gilt und gestaucht exponentielle Relaxationen beobachtet werden können. Falls sich in Abhängigkeit von der Wartezeit die spektrale Form in Richtung mehr gestreckt exponentieller Relaxationen verändert und begleitend ein Übergang von einer ballistischen zu einer diffusiven  $q$ -Abhängigkeit von  $\tau_{CF}$  stattfindet, könnte sehr viel über die Natur des Jamming-Übergangs,

---

auch übertragend auf andere Systeme, gelernt werden.

### ***Kritische Betrachtung der Strahlenschädigung***

Im Zusammenhang mit XPCS-Messungen und der Verwendung hochenergetischer Röntgenstrahlung zur Messung dynamischer Prozesse nahe der Glasübergangstemperatur wird häufig über den Einfluss einer lokalen Erwärmung durch Absorption von Strahlung und auch über die Möglichkeit einer Strahlenschädigung der beteiligten Moleküle diskutiert [227–230]. Da die Relaxationen nahe  $T_g$  in der Regel sehr empfindlich auf die Temperatur reagieren, ist eine möglichst gute Temperaturstabilität im Streuvolumen erforderlich. Im Fall einer Erwärmung der Probe durch einen kontinuierlichen Röntgenstrahl stellt sich im Laufe der Zeit ein durch die Wärmekapazität, die Wärmeleitfähigkeit und Konvektion bestimmter stationärer Zustand ein, gegeben durch ein Gleichgewicht der Wärme Flüsse in das bestrahlte Volumen hinein und aus diesem heraus.

Bisher konnte jedoch der Einfluss einer lokalen Erwärmung auf die Eigenschaften der Probe nicht explizit nachgewiesen werden, auch aus dem Grund, da Experimente gezielt zur Vermeidung solcher Effekte modifiziert wurden. Auch in den hier vorgestellten XPCS-Messungen (siehe z. B. Abb. 4.31 und Abb. 4.35) wurden die Messzeiten, d. h. die Illuminationszeiten der Probe, so kurz wie möglich gewählt und nach jeder Messung wurde eine neue Position in der Probe angefahren, sodass die Resultate die intrinsische Dynamik der vermessenen Probe widerspiegeln. In der Tat ergeben sich in Übereinstimmung mit anderen Studien aus den hier gezeigten Ergebnissen keine Hinweise, dass Strahlenschädigung oder lokale Erwärmung auftreten bzw. einen signifikanten Einfluss haben. Insbesondere belegen dies auch die strukturellen Untersuchungen in Kapitel 4.5.1, in denen der Intensitätsanstieg bei den kleinsten Streuvektoren gleichermaßen mit hoch-intensiver Synchrotronstrahlung und mit dem deutlich schwächeren Strahl einer Standard-Röntgenröhre detektiert wird; genau diese Excess-Streuung wird in den dynamischen Korrelationsexperimenten analysiert. Desweiteren würde man erwarten, dass sich die spektrale Form der gestaucht exponentiellen Relaxationen der Konzentrationsfluktuationen bei tiefen Temperaturen verändern sollte, sofern dem Streuvolumen eine signifikante äußere Wärmemenge zugeführt würde; auch solche Effekte konnten experimentell nicht beobachtet werden.

---

#### **4.6.3 Strukturelle Relaxation und Konzentrationsfluktuationen – Eckpfeiler der Dynamik in binären Glasbildnern**

---

Bei der Charakterisierung der molekularen Dynamik binärer Glasbildner, sowohl in den anfänglich eingeführten Modellen und Konzepten (Kapitel 2), als auch in der Diskussion der eigenen Messungen (Kapitel 4), spielten zwei dynamische Prozesse eine entscheidende Rolle: die lokale strukturelle Relaxation einerseits und mesoskopische Fluktuationen der Konzentration andererseits. Deren wechselseitige Beeinflussung war häufig Gegenstand der Diskussion und wird in der Literatur kontrovers debattiert.

---

Es konnte bestätigt werden, dass die strukturelle Relaxation in den Mischungen durch eine breitere Relaxationszeitenverteilung als in reinen Glasbildnern beschrieben wird. Als Ursache hierfür wird in der Regel eine Verteilung lokaler Konzentrationen um die mittlere Zusammensetzung gesehen, wobei die Relaxation in einer Umgebung mit einer erhöhten Konzentration z. B. der Komponente mit dem tieferen  $T_g$  schneller ist. Im Ensemblemittel ergibt sich dann eine verbreiterte Relaxation. Allerdings zeigte sich, dass die Konzentrationsverteilung in der Probe nicht immer langsam und stationär im Vergleich zum strukturellen  $\alpha$ -Prozess ist, wie häufig angenommen wird; vielmehr scheint die mesoskopische Konzentrationsverteilung in der Nähe von  $T_g$  etwa auf der Zeitskala der  $\alpha$ -Relaxation zu variieren. Unterhalb  $T_g$  konnten dann sogar Konzentrationsfluktuationen im nicht-ergodischen Regime nachgewiesen werden.

Die gefundenen langreichweitigen Konzentrationsfluktuationen mit einer charakteristischen Länge in der Größenordnung von 50 nm, die auch in vielen anderen Mischsystemen mit der dynamischen Lichtstreuung gemessen wurden, sind aber wohl nicht verantwortlich für die beobachtete Zeitskalentrennung der strukturellen Relaxation, d. h. für die Trennung in  $\alpha$ - und  $\alpha'$ -Relaxation. Letztere weist anhand der Temperaturabhängigkeit ihrer Zeitkonstanten und anhand des Verlaufs des mittleren Verschiebungsquadrates bei tiefen Temperaturen Anzeichen einer räumlich eingeschränkten Bewegung auf, die typischerweise auf Längenskalen kleiner als 5 nm beobachtet wird. Die langreichweitigen Konzentrationsfluktuationen können diese Effekte nicht erklären.

---

## 5 Zusammenfassung

In dieser experimentellen Arbeit wurden binäre, glasbildende Mischungen mit verschiedenen, sich ergänzenden dynamischen und strukturellen Messmethoden untersucht. Dabei wurde das Ziel verfolgt, die Mischungsdynamik und ihre charakteristischen Längenskalen in der unterkühlten Flüssigkeit nahe der Glasübergangstemperatur  $T_g$  sowie innerhalb des Glases systematisch zu analysieren und auch mit den Eigenschaften reiner Glasbildner zu vergleichen. Dafür wurden experimentelle Methoden angewendet, die bei einer geeigneten Wahl der Komponenten der Mischung *selektiv* die individuelle strukturelle Dynamik von nur einer Molekülsorte messen können. Im Gegensatz zu reinen, einkomponentigen glasbildenden Substanzen spielen in binären Mischungen kooperative Fluktuationen der lokalen Zusammensetzung eine wesentliche Rolle. Solche Konzentrationsfluktuationen haben eine *heterogene strukturelle Dynamik* zur Folge, da diese verschiedene lokale Umgebungen erfährt; zum anderen ergeben sich aber auch Auswirkungen auf die Konzentrationsfluktuationen, wenn die strukturelle Dynamik im Laufe des Glasübergangs so langsam wird, dass sich das System außerhalb des thermodynamischen Gleichgewichts befindet.

Eine wesentliche Eigenschaft, die alle untersuchten Mischsysteme auszeichnet, ist der große Unterschied in den Glasübergangstemperaturen der Einzelkomponenten. Diese ausgeprägte, sogenannte *dynamische Asymmetrie* beträgt bis zu 290 K und wird erreicht, indem kleine, sehr mobile organische Moleküle mit eher „trägen“ Polymeren gemischt werden. Als Polymere kamen Polystyrol (PS) und Polymethylmethacrylat (PMMA) in verschiedenen Molekulargewichten zum Einsatz, die jeweils mit Methyl-Tetrahydrofuran (MTHF) und in einigen Experimenten mit Picolin in unterschiedlichen Konzentrationen gemischt wurden. Es zeigte sich, dass einige spezielle Eigenschaften der Mischungen, z. B. das Auftreten zweier separater struktureller  $\alpha$ -Relaxationen, teils verbreiteten Ansichten über die Dynamik in binären Systemen widersprechen und auf die dynamische Asymmetrie zurückgeführt werden können.

Zu Beginn der Arbeit ist die homogene Mischbarkeit der untersuchten binären Systeme mit einigen Schlüsselexperimenten demonstriert worden, aus denen sich auch auf langen Zeitskalen keine Anzeichen einer Phasenseparation ergaben. Im Widerspruch zu dem bis vor kurzem akzeptierten Kriterium, die Existenz einer einzelnen Glasübergangstemperatur impliziere die homogene Mischbarkeit in binären Systemen und umgekehrt [30], wurden zwei separate  $T_g$ s in den Mischungen beobachtet, sofern die dynamische Asymmetrie ausreichend groß war. Dieser Befund steht in Übereinstimmung mit aktueller Literatur. Als Resultat umfassender kalorimetrischer Analysen verschiedener Mischsysteme zeichnete sich ein universelles Bild ab, bezüglich der Abhängigkeit der beiden  $T_g$ s von der Konzentration der Mischung und

---

dem Molekulargewicht des Polymers. Die charakteristische Konzentrationsabhängigkeit der beiden Glasübergangstemperaturen wurde zwar von anderen Gruppen bereits ansatzweise gefunden; aufgrund einer nicht ausreichenden Anzahl von Messungen ist aber deren universelle Bedeutung nicht erkannt worden. Die qualitativ unterschiedliche Skalierung der beiden Glasübergangstemperaturen mit dem Molekulargewicht des Polymers in der Mischung stellt ein bedeutungsvolles und bisher unbekanntes Ergebnis dar. Im Grenzfall eines niedrigen Molekulargewichts konnte gezeigt werden, dass die für die Mischungsdynamik typischen Effekte insbesondere nicht auf der Konnektivität der Polymere basieren.

Um ein tieferes Verständnis der beiden separaten Glasübergänge und der molekularen Prozesse zu erhalten, sind die assoziierten Relaxationen in einem nächsten Schritt mit komponenten-selektiven Experimenten auf sich ergänzenden Zeitskalen untersucht worden. Die dynamische Lichtstreuung und die dielektrische Spektroskopie deckten dabei den Bereich oberhalb einer Mikrosekunde ab, während unterhalb die quasielastische Neutronenstreuung zum Einsatz kam. Da die Methoden auf der Basis unterschiedlicher molekularer Eigenschaften selektieren, wie z. B. optische Anisotropie, Dipolmoment oder inkohärenter Neutronen-Streuquerschnitt, kann bei der Wahl geeigneter Mischungen gezielt die individuelle Dynamik einer Molekülsorte gemessen werden. Dabei zeigte sich, dass am oberen Glasübergang Moleküle beider Komponenten teilhaben und zu einer festen Matrix erstarren, in der aber einige kleine Moleküle sich weiterhin isotrop bewegen können. Die Anzahl dieser mobilen Moleküle, die schließlich für den zweiten Glasübergang verantwortlich sind, nimmt zu tieferen Temperaturen sukzessive ab. Die Dynamik der noch verbleibenden Moleküle, wies in der Nähe des unteren  $T_g$ s Anzeichen einer räumlich eingeschränkten Bewegung auf, wie z. B. den beobachteten fragil-stark-Übergang der Relaxationszeiten, der in ähnlicher Form für eine Vielzahl von Systemen in nano-porösen Strukturen mit einer Einschränkung in der Größenordnung von etwa 5 nm auftritt.

Die Bestimmung des mittleren Verschiebungsquadrates der kleinen Moleküle in der Mischung lieferte ein weiteres Indiz für räumliche Einschränkungseffekte, indem für bestimmte Temperaturen eine beschleunigte Bewegung innerhalb der festen Matrix gefunden wurde. Gleichzeitig leiteten diese Messungen die strukturellen Untersuchungen ein, die zeigten, dass in den binären Mischungen neben verschiedenen Zeitskalen – verknüpft mit den beiden Glasübergängen – auch unterschiedliche Längenskalen eine wichtige Rolle spielen. Konzentrationsfluktuationen mit zwei unterschiedlichen charakteristischen Längen stehen für die Komplexität der Mischungsdynamik in asymmetrischen binären Systemen. Auf lokaler Skala bewegen sich die kleinen Moleküle durch ein Polymernetzwerk mit einer Maschenweite von wenigen Å, während auf einer mesoskopischen Skala langreichweitige Konzentrationsfluktuationen mit einer Ausdehnung von etwa 50 nm auftreten. Gerade diese großen „Objekte“ sind Gegenstand der Korrelationsexperimente im letzten Teil dieser Arbeit.

Die dynamische Lichtstreuung kann diese langreichweitigen, langsamen Konzentrationsfluktuationen messen, falls ein entsprechender Kontrast in den Brechungsindizes der Komponenten vorliegt. Dabei konnte die von der Literatur suggerierte, deutlich schwächere Temperaturabhängigkeit der Zeitkonstanten der Konzentrationsfluktuationen im Vergleich zur struk-

---

turellen Relaxation bestätigt werden. Als Konsequenz dieser Resultate ergaben sich jedoch erste Zweifel an der im Konzentrationsfluktuationsmodell und im Selbstkonzentrationsmodell verwurzelten Idealisierung, die Konzentrationsfluktuationen verhielten sich auf der Zeitskala der strukturellen Relaxation, auch nahe  $T_g$ , stationär. Um diesbezügliche Aussagen zu verifizieren, wurden an einem optimierten Mischsystem dynamische Korrelationsexperimente mit kohärenten Röntgenstrahlen durchgeführt. Methodische Vorteile gegenüber der konventionellen Lichtstreuung ermöglichten es, mit diesen Messungen folgendes zu zeigen: Gewisse Moden der Konzentrationsfluktuationen relaxieren schneller als lokale strukturelle Prozesse, weisen aber klare Anzeichen einer Dynamik außerhalb des thermodynamischen Gleichgewichts auf. Die Zeitskalentrennung auf atomarer Ebene induziert dabei einen Jamming-Übergang der mesoskopischen Konzentrationsfluktuationen nahe  $T_g$ . Die Auswertung der dynamischen Suszeptibilität einer Zweit-Zeiten-Korrelationsfunktion konnte schließlich quantitativ zeigen, dass auf dieser mesoskopischen Längenskala ausgeprägte dynamische Heterogenitäten auftreten.

Alle untersuchten binären Systeme waren thermodynamisch mischbar und es konnten in den durchgeführten Experimenten keine signifikanten Hinweise auf Entmischungseffekte entdeckt werden. Dennoch wurde eine dynamische Entkopplung und das Auftreten zweier Glasübergänge gefunden, sofern die dynamische Asymmetrie ausreichend groß war; die grundlegende physikalische Ursache konnte aber nicht gänzlich geklärt werden. Um letztendlich zu zeigen, dass die gefundenen Ergebnisse nicht auf intermolekularen Wechselwirkungen beruhen, die unter Umständen aufgrund eines positiven Flory-Huggins-Parameters  $\chi$  zu lokalen Entmischungstendenzen führen könnten, bieten sich Experimente an *athermalen Mischungen* an. In solchen Systemen ergibt sich die Freie Mischungsentnergie fast ausschließlich durch den entropischen Beitrag, d. h.  $\chi \approx 0$ , und Entmischung findet demzufolge nicht statt. Erste Experimente an einer dynamisch asymmetrischen, athermalen Mischung (Poly- $\alpha$ -methylstyrol in Tert-Buthylbenzol) zeigen tatsächlich die zuvor gefundenen Effekte, wie zwei  $T_g$ s und zwei strukturelle  $\alpha$ -Relaxationen. Daher müssen diese Effekte auf die dynamische Asymmetrie zurückgeführt werden. Auf diesem Gebiet sind weitere, systematische Untersuchungen zu empfehlen, um die zur dynamischen Entkopplung führenden Mechanismen zu verstehen.

Ein wesentliches und wichtiges Resultat in dieser Arbeit sind die für die mesoskopischen Konzentrationsfluktuationen gefundenen, gestaucht exponentiellen Relaxationen, die im nicht-ergodischen Regime beobachtet wurden. Obwohl diese gestaucht exponentiellen Relaxationen mittlerweile für viele Systeme, wie Gele, Kolloide etc., mit XPCS gefunden wurden, wird diskutiert, dass es sich hierbei um ein experimentelles Artefakt handelt, da die hochenergetische Röntgenstrahlung zu einer (bisher nicht nachgewiesenen) Aufheizung des Streuvolumens führen und damit solche Nicht-Gleichgewichts-Effekte hervorrufen könnte. Allerdings wurden solche gestaucht exponentiellen Relaxationen kürzlich in Experimenten mit einem wesentlich energie-ärmeren Laser [167] und auch in Simulationen [99, 231] nachgewiesen, sodass die XPCS-Ergebnisse in Ihrer Aussagekraft bestärkt werden. Dennoch handelt es sich hierbei in allen Fällen um ein nicht-triviales und bisher weitgehend nicht verstandenes Resultat.

---

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass die Dynamik in binären Glasbildnern durch verschiedene Zeit- und Längenskalen bestimmt wird. Die dynamische Asymmetrie stellte sich als ein Schlüsselparameter heraus, mit dem die Ausprägung der charakteristischen Mischungseffekte kontrolliert werden kann. Trotzdem müssen einige zentrale Fragen in weiterführenden Arbeiten geklärt werden.

Teile der in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse wurden im *Journal of Chemical Physics* [212] und im *Journal of Physical Chemistry* [154] veröffentlicht.

---

## 5.1 Summary

---

In this experimental study binary glass forming mixtures were investigated using complementary experimental methods measuring dynamical and structural properties. The objective was to analyse the blend dynamics and its characteristic length scales in supercooled liquids close to and below the glass transition temperature  $T_g$ . Additionally, the results were compared to those from neat glass formers. To do this, methods were applied, being able to *selectively* probe the individual structural dynamics of each molecular species, when the components are chosen appropriately. Contrary to neat glass forming substances, cooperative fluctuations of the local composition are of major importance in binary mixtures. Such concentration fluctuations lead to *heterogeneous structural dynamics*, since different local environments are present. On the other hand, the concentration fluctuations are affected by structural dynamics, when the latter slows down during the glass transition, causing the system to drop out of thermal equilibrium.

In all cases studied here the single components of the mixtures had a large difference in  $T_g$ . This pronounced, so-called dynamic asymmetry of up to 290 K was obtained by mixing small, highly mobile organic molecules with rather inert polymers. The polymers employed in this study were polystyrene (PS) and polymethylmethacrylate (PMMA). Each of those was mixed either with methyl-tetrahydrofuran (MTHF) or picoline at different concentrations. It turned out that some special physical features of such mixtures, *e. g.* the emergence of two separate structural  $\alpha$ -relaxations, are in contrast with well-established ideas about dynamics in miscible blends and can be ascribed to the dynamical asymmetry.

At the beginning of this work, the homogeneous miscibility of the studied binary systems was demonstrated by means of several key-experiments, giving no evidence at all for phase separation even on long time scales. In contradiction to the traditional criterion, that miscibility of binary systems is linked to the observation of a single glass transition and vice versa [30], the existence of two separate  $T_g$ s in these mixtures was observed given sufficiently strong dynamic asymmetry. These findings are in accordance to recent literature. As a result



---

of detailed calorimetric studies on different binary systems, some universal relations became obvious concerning the dependence of the two  $T_g$ s on the mixture's concentration and on the molecular weight of the polymer. To some extent this characteristic concentration dependence of the two glass transition temperatures was reported already by other groups, but without having realised its universal meaning. The qualitatively different scaling of the two  $T_g$ s with molecular weight of the polymer is a significant and yet unknown result. In the limit of low molecular weight it could be demonstrated, that the effects typical of blend dynamics are not particularly due to the polymeric connectivity of the larger component.

In order to arrive at a deeper understanding of the two separate glass transitions and the underlying molecular processes, the associated relaxations were investigated by means of component-selective experiments on complementary time scales. Dynamic light scattering and dielectric spectroscopy covered the range above one microsecond, whereas below quasielastic neutron scattering was applied. As these techniques are sensitive with respect to different molecular properties, *i. e.* optical anisotropy, dipole moment and incoherent neutron scattering cross section, respectively, with properly chosen mixtures one can probe the individual dynamics of only one molecular species. It turned out that both types of molecules participate in the upper glass transition and form a solid matrix, in which some small molecules can still perform isotropic reorientation. The number of those mobile molecules, which are responsible for the second glass transition, decreased on cooling. Close to the lower  $T_g$  the dynamics showed indications of spatially confined motion like the observed fragile-to-strong-transition, which is similar to a variety of systems in nano-porous media with an inherent confinement in the order of 5 nm.

The determination of the mean square displacement of the small molecules in the mixture provided further evidence for confinement effects, as for certain temperatures an accelerated dynamics within the solid matrix was detected. These measurements also initiated the structural investigations, revealing that in binary glass formers not only different time scales but also distinct length scales are relevant. Concentration fluctuations with two distinct characteristic lengths reflect the complexity of dynamics in asymmetric binary mixtures. On a local scale, the small molecules move within a polymer network with a meshsize of a few Å, whereas on a mesoscopic scale long-range concentration fluctuations with an extent of 50 nm are observed. Those big "objects" are matter of investigation in the correlation experiments in the last part of this work.

The observed long-range concentration fluctuations can be investigated by means of dynamic light scattering, given that the refractive indices provide a sufficient contrast. Here, the weak temperature dependence of the characteristic times of concentration fluctuations compared to structural relaxation could be confirmed, as it was suggested in literature. In consequence of these findings, one had to question the idealisation, that close to  $T_g$  concentration fluctuations are stationary with regard to the structural relaxation, as it is assumed in the concentration fluctuation model and the self-concentration model. In order to verify this hypothesis, correlation experiments with coherent X-rays were performed on an optimized sample. Due to methodological advantages compared to conventional light scattering, it was

---

possible to show the following: Some modes of the concentration fluctuations relax faster than local structural processes, revealing clear evidence of dynamics out of thermal equilibrium. The separation of time scales on an atomic level induces a jamming transition of the mesoscopic concentration fluctuations close to  $T_g$ . Finally, from the quantitative analysis of dynamic susceptibility of a two-time-correlation function it was concluded, that pronounced dynamic heterogeneities are present on this mesoscopic length scale.

All binary systems under study were thermodynamically miscible and no indication of demixing effects were found in the experiments performed. Nevertheless, dynamic decoupling and two glass transitions were observed given sufficiently strong dynamic asymmetry, but the real physical origin is not yet entirely understood. In order to finally demonstrate, that the effects found are not due to certain molecular interactions, because of a positive Flory-Huggins parameter  $\chi$ , leading to some local demixing tendencies, athermal mixtures should be investigated. In such systems the free energy of mixing is almost exclusively due to entropic contributions, *i. e.*  $\chi \approx 0$ , and demixing doesn't occur. First experiments on a dynamically asymmetric, athermal mixture (poly- $\alpha$ -methylstyrene in tert-buthylbenzene) actually showed the same effects, like two  $T_g$ s and two structural  $\alpha$ -relaxations, as observed previously. Therefore, the effects have to be ascribed to the dynamic asymmetry. Further experiments in this field are strongly recommended, in order to explore the mechanisms leading to dynamic decoupling.

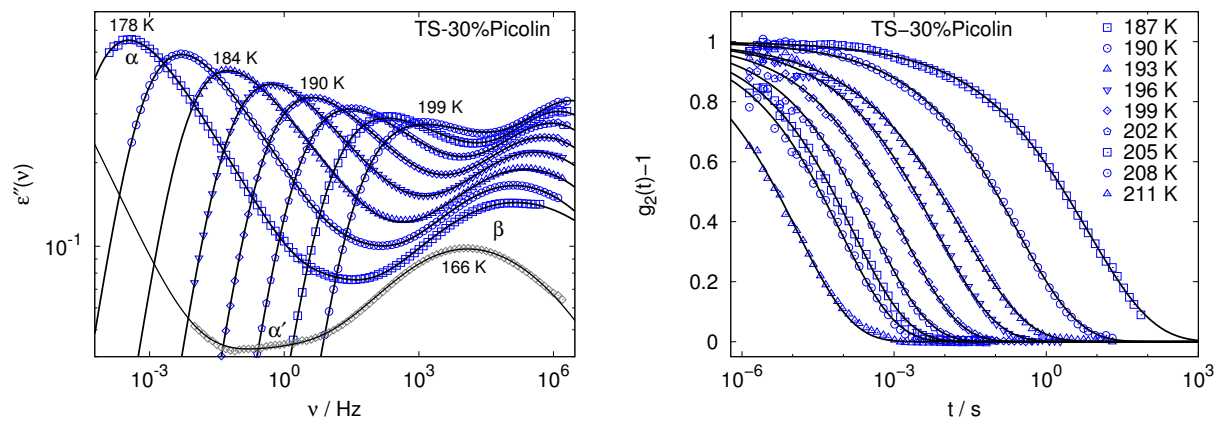
Compressed exponential relaxation of mesoscopic concentration fluctuations in the non-ergodic regime represents an important result of the present work. Although these compressed exponential relaxations were observed for a variety of systems, like gels, colloids etc., by means of XPCS, it is discussed, whether this is just an experimental artefact. High energy X-rays might heat up the scattering volume and be responsible for those effects, although this scenario could not be proven yet. However, recently published experiments with a low-energy laser [167] and also simulations [99, 231] reproduced compressed exponential relaxation, confirming the previous XPCS-results. But in all cases this is still a non-trivial result, which is not yet understood.

In this study it was demonstrated, that dynamics in binary glass formers are determined by distinct time and length scales. Dynamic asymmetry was shown to be a key-parameter in controlling the effects typical of blend dynamics. Nevertheless, some central questions remain open and need further research effort.

Parts of this work have also been published in *The Journal of Chemical Physics* [212] and in *The Journal of Physical Chemistry* [154].

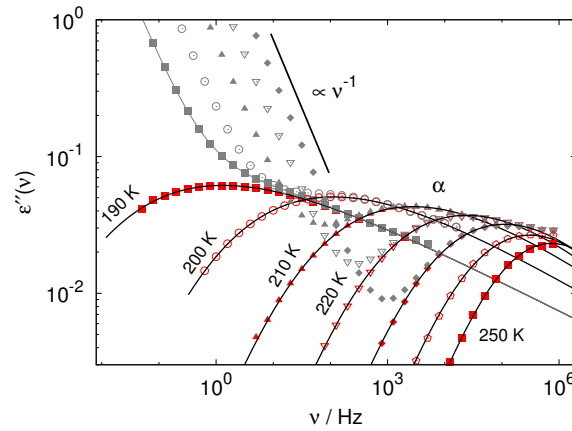
## A Anhang

### A.1 Selektive Untersuchung der Komponentendynamik in Tristyrol-Picolin



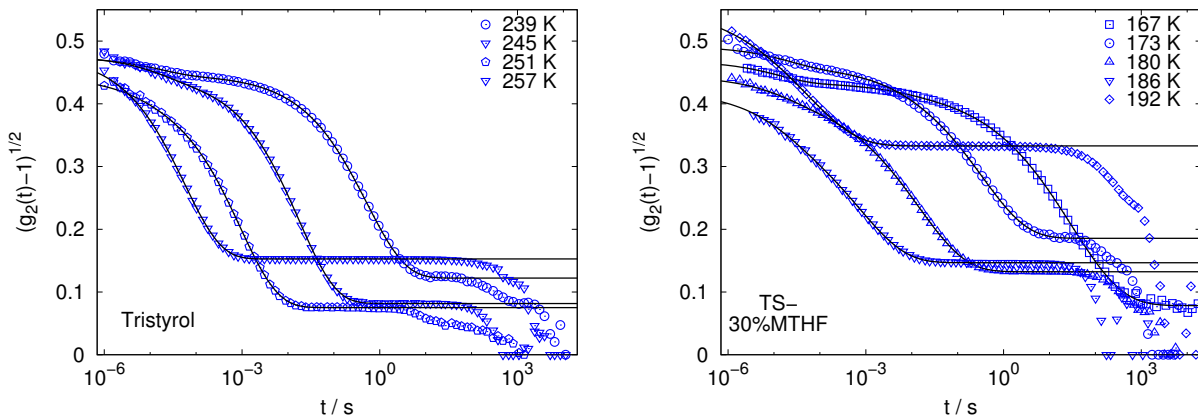
**Abbildung A.1** Dielektrische Verlustspektren (links) und Intensitäts-Autokorrelationsfunktionen aus der depolarisierten dynamischen Lichtstreuung (rechts) einer Mischung von 30% Picolin in Tristyrol. Die entsprechenden mittleren Relaxationszeiten sind in Abb. 4.12 auf Seite 71 aufgetragen. Neben der Hauptrelaxation ( $\alpha$ ) ist in den dielektrischen Verlustspektren auch ein Sekundärprozess ( $\beta$ ) zu sehen. Die in diesem System sehr schwache  $\alpha'$ -Relaxation erscheint hier erst bei sehr tiefen Temperaturen im „Tal“ zwischen  $\alpha$  und  $\beta$ -Prozess, wie im Spektrum bei 166 K zu sehen; verlässliche Relaxationszeiten lassen sich hier jedoch nicht bestimmen.

## A.2 Behandlung der Leitfähigkeit in dielektrischen Spektren



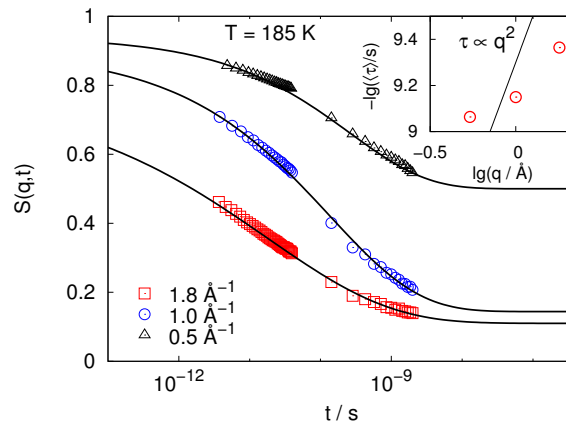
**Abbildung A.2** Dielektrische Verlustspektren für den  $\alpha$ -Prozess einer Mischung von 50% MTHF in Polystyrol 60k. In Ergänzung zu Abb. 4.5(Mitte) sind neben den um die Leitfähigkeit korrigierten Daten (rote Symbole) auch die Rohdaten (graue Symbole) gezeigt. An die Rohdaten wurde die Summe einer geeigneten Modellfunktion und einem Term proportional zur inversen Frequenz, der der Leitfähigkeit Rechnung trägt, angepasst. Messdaten und Modellfunktion wurden schließlich ohne den Beitrag der Leitfähigkeit dargestellt. Voraussetzung zur Anwendung dieses Verfahrens war eine konstante Steigung über mindestens zwei Dekaden in  $\varepsilon''$ .

## A.3 Korrelationsfunktionen aus der dynamischen Lichtstreuung



**Abbildung A.3** Autokorrelationsfunktionen gemessen mit dynamischer Lichtstreuung für reines Tristyrol (links) und Tristyrol-30%MTHF (rechts). Die Intensitäts-Autokorrelationsfunktion wurde mittels der Siegert-Relation in die Feld-AKF umgerechnet. Dargestellt sind die Rohdaten inklusive des in Abb. 4.11 subtrahierten Afterpulsing-Beitrages bei kurzen Zeiten und des ebendort nicht gezeigten Korrelationszerfall bei sehr langen Zeiten. Subtraktion des Afterpulsings und Normierung auf die Amplitude der angepassten Modellfunktion ergibt die Darstellung in Abb. 4.11.

## A.4 Streuvektor-Abhängigkeit der intermediären Streufunktionen



**Abbildung A.4** Intermediäre Streufunktionen  $S(q, t)$  aus der Neutronenstreuung für 50% MTHFd<sub>3</sub> in PS60kd<sub>8</sub> bei einer Temperatur von 185 K für verschiedene Streuvektoren  $q$ . Die angepassten KWW-Funktionen fallen auf einen Sockel ab. Inset: Die Relaxationszeiten zeigen eine schwache, subdiffusive  $q$ -Abhängigkeit.



---

# Literaturverzeichnis

- [1] Dyre, J.C.: Colloquium: The glass transition and elastic models of glass-forming liquids. In: *Reviews of modern physics* 78 (2006), Nr. 3, S. 953–972
- [2] Anderson, P.W.: Through the glass lightly. In: *Science* 267 (1995), Nr. 5204, S. 1615
- [3] Reiner, M.: The Deborah Number. In: *Physics Today* 17 (1964), S. 64
- [4] Hodge, I. M.: Enthalpy relaxation and recovery in amorphous materials. In: *J. Non-Cryst. Solids* 169 (1994), S. 211–266
- [5] Elliott, Stephen R.: *Physics of amorphous materials*. 2. Aufl. Longman, 1990
- [6] Böhmer, R. ; Chamberlin, R. V. ; Diezemann, G. ; Geil, B. ; Heuer, A. ; Hinze, G. ; Kuebler, S. C. ; Richert, R. ; Schiener, B. ; Sillescu, H. ; Spiess, H. W. ; Tracht, U. ; Wilhelm, M.: Nature of the non-exponential primary relaxation in structural glass-formers probed by dynamically selective experiments. In: *J. Non-Cryst. Solids* 235 (1998), S. 1–9
- [7] Angell, C. A. ; Ngai, K. L. ; McKenna, G. B. ; McMillan, P. F. ; Martin, S. W.: Relaxation in glassforming liquids and amorphous solids. In: *J. Appl. Phys.* 88 (2000), Nr. 6, S. 3113–3157
- [8] Olsen, N. B. ; Christensen, T. ; Dyre, J. C.: Time-Temperature Superposition in Viscous Liquids. In: *Phys. Rev. Lett.* 86 (2001), Nr. 7, S. 1271–1274
- [9] Plazek, D.J. ; Ngai, K.L.: Correlation of polymer segmental chain dynamics with temperature-dependent time-scale shifts. In: *Macromolecules* 24 (1991), Nr. 5, S. 1222–1224
- [10] Böhmer, Roland ; Angell, C.A.: Correlations of the nonexponentiality and state dependence of mechanical relaxations with bond connectivity in Ge-As-Se supercooled liquids. In: *Phys. Rev. B* 45 (1992), May, Nr. 17, S. 10091–10094
- [11] Böhmer, R. ; Ngai, K. L. ; Angell, C. A. ; Plazek, D.J.: Non-Exponential Relaxations in Strong and Fragile Glass Formers. In: *J. Chem. Phys.* 99 (1993), Nr. 5, S. 4201–4209
- [12] Hodge, I.M.: Physical aging in polymer glasses. In: *Science* 267 (1995), Nr. 5206, S. 1945–1945
- [13] Johari, Gyan P. ; Goldstein, Martin: Viscous liquids and the glass transition II: Secondary relaxations in glasses of rigid molecules. In: *J. Chem. Phys.* 53 (1970), Nr. 6, S. 2372–2388
- [14] Goldstein, Martin: Viscous Liquids and the Glass Transition: A Potential Energy Barrier Picture. In: *J. Chem. Phys.* 51 (1969), Nr. 9, S. 3728–3739
- [15] Böhmer, Roland ; Hinze, Gerald ; Jörg, Thomas ; Qi, Fei ; Sillescu, Hans: Dynamical heterogeneity in  $\alpha$ - and  $\beta$ -relaxations of glass forming liquids as seen by deutron NMR. In: *J. Phys.: Condens. Matter* 12 (2000), S. 383–390
- [16] Vogel, M. ; Rössler, E.: On the Nature of Slow  $\beta$ -Process in Simple Glass Formers: A  $^2\text{H}$  NMR Study. In: *J. Phys. Chem. B* 104 (2000), S. 4285–4287
- [17] Götze, W. ; Sjögren, L.: Relaxation processes in Supercooled Liquids. In: *Rep. Prog. Phys.* 55 (1992), Nr. 3, S. 241–376
- [18] Franosch, T. ; Götze, W. ; Mayr, M. R. ; Singh, A. P.: Evolution of structural relaxation spectra of glycerol within the gigahertz band. In: *Phys. Rev. E* 55 (1997), Nr. 3, S. 3183–3190



- 
- [19] Schmidt-Rohr, K. ; Spiess, H.W.: Nature of nonexponential loss of correlation above the glass transition investigated by multidimensional NMR. In: *Phys. Rev. Lett.* 66 (1991), Nr. 23, S. 3020–3023
- [20] Böhmer, R. ; Diezemann, G. ; Hinze, G. ; ; Sillescu, H.: A nuclear magnetic resonance study of higher-order correlation functions in supercooled ortho-terphenyl. In: *J. Chem. Phys.* 108 (1998), Nr. 3, S. 890–899
- [21] Yang, M. ; Richert, R.: Observation of heterogeneity in the nanosecond dynamics of a liquid. In: *The Journal of Chemical Physics* 115 (2001), S. 2676
- [22] Cicerone, M. T. ; Ediger, M.D.: Relaxation of spatially heterogeneous dynamic domains in supercooled ortho-terphenyl. In: *J. Chem. Phys.* 103 (1995), Nr. 13, S. 5684–5692
- [23] Schiener, B. ; Böhmer, R. ; Loidl, A. ; Chamberlin, R.V.: Nonresonant spectral hole burning in the slow dielectric response of supercooled liquids. In: *Science* 274 (1996), S. 752
- [24] Blochowicz, T. ; Rössler, E. A.: Non-Resonant Dielectric Hole Burning in Neat and Binary Organic Glass Formers. In: *J. Chem. Phys.* 122 (2005), Nr. 22, S. 224511
- [25] Richert, Ranko: Evidence for dynamic heterogeneity near  $T_g$  from the time-resolved inhomogeneous broadening of optical line shapes. In: *J. Phys. Chem. B* 101 (1997), S. 6323–6326
- [26] Heuer, A. ; Wilhelm, M. ; Zimmermann, H. ; Spiess, H.W.: Rate Memory of Structural Relaxation in Glasses and Its Detection by Multidimensional NMR. In: *Phys. Rev. Lett.* 75 (1995), Nr. 15, S. 2851–2854
- [27] Wang, C.Y. ; Ediger, M.D.: Lifetime of spatially heterogeneous dynamic domains in polystyrene melts. In: *The Journal of Chemical Physics* 112 (2000), S. 6933
- [28] Debenedetti, Pablo G. ; Stillinger, Frank H.: Supercooled liquids and the glass transition. In: *Nature* 410 (2001), S. 259–267
- [29] Sillescu, H.: Heterogeneity at the glass transition: a review. In: *J. Non-Cryst. Solids* 243 (1999), S. 81–108
- [30] Colmenero, J. ; Arbe, A.: Segmental dynamics in miscible polymer blends: recent results and open questions. In: *Soft Matter* 3 (2007), S. 1474 – 1485
- [31] Stühn, B.: The relation between the microphase separation transition and the glass transition in diblock copolymers. In: *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 30 (1992), Nr. 9, S. 1013–1019
- [32] Colby, R.H.: Breakdown of time-temperature superposition in miscible polymer blends. In: *Polymer* 30 (1989), Nr. 7, S. 1275–1278
- [33] Blochowicz, Th. ; Karle, C. ; Kudlik, A. ; Medick, P. ; Roggatz, I. ; Vogel, M. ; Tschirwitz, Ch. ; Wolber, J. ; Senker, J. ; Rössler, E.: Molecular Dynamics in Binary Organic Glass Formers. In: *J. Phys. Chem. B* 103 (1999), Nr. 20, S. 4032–4044
- [34] Vogel, M. ; Medick, P. ; Rössler, E.: Slow molecular dynamics in binary organic glass formers. In: *J. Mol. Liq.* 86 (2000), Nr. 1-3, S. 103–108
- [35] Bingemann, D. ; Wirth, N. ; Gmeiner, J. ; Rössler, E.A.: Decoupled Dynamics and Quasi-Logarithmic Relaxation in the Polymer-Plasticizer System Poly(methyl methacrylate)/Tri-m-cresyl Phosphate Studied with 2D NMR. In: *Macromolecules* 40 (2007), Nr. 15, S. 5379–5388
- [36] Lodge, Timothy P. ; Wood, Elizabeth R. ; Haley, Jeffrey C.: Two Calorimetric Glass Transitions Do Not Necessarily Indicate Immiscibility: The Case of PEO/PMMA. In: *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* 44 (2006), S. 756–763

- 
- [37] Adachi, Keiichiro ; Ishida, Yoichi: Effect of Diluent on Molecular Motion and Glass Transition in Polymers. IV. The System Poly(methyl acrylate)—Toluene. In: *Polymer J.* 11 (1979), S. 233–239
- [38] Plazek, D.J. ; Riande, E. ; Markovitz, H. ; Raghupathi, N.: Concentration Dependence of the Viscoelastic Properties of Polystyrene-Tricresyl Phosphate Solutions. In: *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 17 (1979), S. 2189–2213
- [39] Feldstein, MM ; Lebedeva, TL ; Shandryuk, GA ; Igonin, VE ; Avdeev, NN ; Kulichikhin, VG: Stoichiometry of poly (N-vinylpyrrolidone)-poly (ethylene glycol) complex. In: *Polymer science. Series A, Chemistry, physics* 41 (1999), Nr. 8, S. 867–875
- [40] Urakawa, O. ; Fuse, Y. ; Hori, H. ; Tran-Cong, Q. ; Yano, O.: A dielectric study on the local dynamics of miscible polymer blends: poly (2-chlorostyrene)/poly (vinyl methyl ether). In: *Polymer* 42 (2001), Nr. 2, S. 765–773
- [41] Feldstein, M.M. ; Roos, A. ; Chevallier, C. ; Creton, C. ; Dormidontova, E.E.: Relation of glass transition temperature to the hydrogen bonding degree and energy in poly (N-vinyl pyrrolidone) blends with hydroxyl-containing plasticizers: 3. Analysis of two glass transition temperatures featured for PVP solutions in liquid poly (ethylene glycol). In: *Polymer* 44 (2003), Nr. 6, S. 1819–1834
- [42] Miwa, Yohei ; Usami, Kaori ; Yamamoto, Katsuhiko ; Sakaguchi, Masato ; Sakai, Masahiro ; Shimada, Shigetaka: Direct Detection of Effective Glass Transitions in Miscible Polymer Blends by Temperature-Modulated Differential Scanning Calorimetry. In: *Macromolecules* 38 (2005), Nr. 6, S. 2355 – 2361
- [43] Floudas, G. ; Steffen, W. ; Fischer, E. W. ; Brown, W.: Solvent and polymer dynamics in concentrated polystyrene/toluene solutions. In: *J. Chem. Phys.* 99 (1993), S. 695–703
- [44] Taniguchi, Nobuyuki ; Urakawa, Osamu ; Adachi, Keiichiro: Calorimetric Study of Dynamical Heterogeneity in Toluene Solutions of Polystyrene. In: *Macromolecules* 37 (2004), S. 7832–7838
- [45] Savin, Daniel A. ; Larson, Anne M. ; Lodge, Timothy P.: Effect of composition on the width of the calorimetric glass transition in polymer-solvent and solvent-solvent mixtures. In: *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* 42 (2004), Nr. 7, S. 1137 – 1341
- [46] Lipson, J. E. G. ; Milner, S. T.: Multiple glass transitions and local composition effects on polymer solvent mixtures. In: *J. Pol. Sci. Part B: Pol. Phys.* 24 (2006), Nr. 24, S. 3528–3545
- [47] Cangialosi, D. ; Schwartz, G. A. ; Alegría, A. ; Colmenero, J.: Combining configurational entropy and self-concentration to describe the component dynamics in miscible polymer blends. In: *The Journal of Chemical Physics* 123 (2005), Nr. 14, S. 144908
- [48] Bosse, J. ; Kaneko, Y.: Self-Diffusion in Supercooled Binary Liquids. In: *Phys. Rev. Lett.* 74 (1995), Nr. 20, S. 4023
- [49] Bosse, J. ; Thakur, JS: Delocalization of small particles in a glassy matrix. In: *Physical review letters* 59 (1987), Nr. 9, S. 998–1001
- [50] Kaneko, Y. ; Bosse, J.: Dynamics of binary liquids near the glass transition: a mode-coupling theory. In: *J. Non-Cryst. Solids* 205–207 (1996), S. 472–475
- [51] Kaneko, Y. ; Bosse, J.: Dynamics of Two-Component Liquids near the Glass Transition. In: *J. Mol. Liquids* 65/66 (1995), S. 429–432
- [52] Voigtmann, T. ; Horbach, J.: Double transition scenario for anomalous diffusion in glass-forming mixtures. In: *Physical review letters* 103 (2009), Nr. 20, S. 205901
- [53] Krakoviack, V.: Mode-coupling theory for the slow collective dynamics of fluids adsorbed in disordered porous media. In: *Phys. Rev. E* 75 (2007), MAR, Nr. 3, Part 1, S. 031503

- 
- [54] Moreno, A.J. ; Colmenero, J.: Relaxation scenarios in a mixture of large and small spheres: Dependence on the size disparity. In: *J. Chem. Phys* 125 (2006), S. 164507
- [55] Moreno, A.J. ; Colmenero, J.: Is there a higher-order mode coupling transition in polymer blends? In: *The Journal of chemical physics* 124 (2006), S. 184906
- [56] Shears, Michael F. ; Williams, Graham: Molecular Dynamics of the Supercooled Liquid State: A Dielectric Study of the Low Frequency Motions of Fluorenone in o-Terphenyl and Mixed Solvents and of Di-n-butyl Phthalate in o-Terphenyl. In: *J. Chem. Soc.: Farad. Trans. II* 69 (1973), S. 608–621
- [57] Wetton, RE ; MacKnight, WJ ; Fried, JR ; Karasz, FE: Compatibility of Poly (2, 6-dimethyl-1, 4-phenylene oxide)(PPO)/Poly (styrene-co-4-chlorostyrene) Blends. 2. Dielectric Study of the Critical Composition Region. In: *Macromolecules* 11 (1978), Nr. 1, S. 158–165
- [58] Zetsche, A. ; Fischer, E. W.: Dielectric studies of the  $\alpha$ -relaxation in miscible polymer blends and its relation to concentration fluctuations. In: *Acta Polym.* 45 (1994), S. 168–175
- [59] McKenna, G.B.: A brief discussion: Thermodynamic and dynamic fragilities, non-divergent dynamics and the Prigogine-Defay ratio. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 355 (2009), Nr. 10-12, S. 663–671
- [60] Katana, G. ; Fischer, E. W. ; Hack, Th. ; Abetz, V. ; Kremer, F.: Influence of concentration fluctuations on the dielectric  $\alpha$ -relaxation in homogeneous polymer mixtures. In: *Macromolecules* 28 (1995), S. 2714
- [61] Donth, E.: General derivation of the WLF equation from a fluctuation approach to the glass transition. In: *Acta Polymerica* 30 (1979), Nr. 8, S. 481–485
- [62] Fischer, EW ; Donth, E. ; Steffen, W.: Temperature dependence of characteristic length for glass transition. In: *Physical review letters* 68 (1992), Nr. 15, S. 2344–2346
- [63] Chung, G.-C. ; Kornfield, J. A. ; Smith, S. D.: Component Dynamics in Miscible Polymer Blends: A Two-Dimensional Deuteron NMR Investigation. In: *Macromolecules* 27 (1994), S. 964–973
- [64] Chung, G.-C. ; Kornfield, J. A. ; Smith, S. D.: Compositional Dependence of the Segmental Dynamics in a Miscible Polymer Blend. In: *Macromolecules* 27 (1994), S. 5729–5741
- [65] Lodge, T. P. ; McLeish, T. C. B.: Self-Concentration and Effective Glass Transition Temperatures in Polymer Blends. In: *Macromolecules* 33 (2000), S. 5278–5284
- [66] PerezAparicio, R. ; Arbe, A. ; Colmenero, J. ; Frick, B. ; Richter, D.: Dynamic miscibility in polymer blends: friendly neighbours with different personalities. In: *Annual Report - Institut Laue-Langevin* (2005), S. 46
- [67] Cangialosi, D. ; Alegría, A. ; Colmenero, J.: Self-concentration effects on the dynamics of a polychlorinated biphenyl diluted in 1,4-polybutadiene. In: *J. Chem. Phys.* 126 (2007), Nr. 20, S. 204904
- [68] Cangialosi, D. ; Alegría, A. ; Colmenero, J.: Dielectric relaxation of polychlorinated biphenyl/toluene mixtures: Component dynamics. In: *J. Chem. Phys* 128 (2008), S. 224508
- [69] Adam, G. ; Gibbs, J. H.: On the Temperature Dependence of Cooperative relaxation properties in Glass-Forming Liquids. In: *J. Chem. Phys.* 43 (1965), Nr. 1, S. 139
- [70] Donth, E.: *The Glass Transition: Relaxation Dynamics in Liquids and Disordered Materials*. Berlin, Heidelberg, New York : Springer-Verlag, 2001
- [71] Kumar, S. K. ; Colby, R. H. ; Anastasiadis, S. H. ; Fytas, G.: Concentration fluctuation induced dynamic heterogeneities in polymer blends. In: *J. Chem. Phys.* 105 (1996), Nr. 9, S. 3777–3788
- [72] Strobl, G.R.: *The physics of polymers*. Springer Berlin, 1997

- 
- [73] Kant, Rama ; Kumar, Sanat K. ; Colby, Ralph H.: What Length Scales Control the Dynamics of Miscible Polymer Blends? In: *Macromol.* 36 (2003), S. 10087–1094
- [74] Lutz, TR ; He, Y. ; Ediger, MD ; Pitsikalis, M. ; Hadjichristidis, N.: Dilute polymer blends: Are the segmental dynamics of isolated polyisoprene chains slaved to the dynamics of the host polymer? In: *Macromolecules* 37 (2004), Nr. 17, S. 6440–6448
- [75] Hirose, Y. ; Urakawa, O. ; Adachi, K.: Dielectric study on the heterogeneous dynamics of miscible polyisoprene/poly (vinyl ethylene) blends: Estimation of the relevant length scales for the segmental relaxation dynamics. In: *Macromolecules* 36 (2003), Nr. 10, S. 3699–3708
- [76] Leroy, E. ; Alegria, A. ; Colmenero, J.: Segmental Dynamics in Miscible Polymer Blends: Modeling the Combined Effects of Chain Connectivity and Concentration Fluctuations. In: *Macromolecules* 36 (2003), S. 7280–7288
- [77] Kumar, S.K. ; Shenogin, S. ; Colby, R.H.: Dynamics of miscible polymer blends: role of concentration fluctuations on characteristic segmental relaxation times. In: *Macromolecules* 40 (2007), Nr. 16, S. 5759–5766
- [78] Shenogin, Sergei ; Kant, Rama ; Colby, Ralph H. ; Kumar, Sanat K.: Dynamics of Miscible Polymer Blends: Predicting the Dielectric Response. In: *Macromolecules* 40 (2007), S. 5767–5775
- [79] Schwartz, Gustavo A. ; Cangialosi, Daniele ; Alegría, Angel ; Colmenero, Juan: Describing the component dynamics in miscible polymer blends: Towards a fully predictive model. In: *J. Chem. Phys.* 124 (2006), Nr. 15, S. 154904
- [80] D’Anna, G. ; Grémaud, G.: The jamming route to the glass state in weakly perturbed granular media. In: *Nature* 413 (2001), Nr. 6854, S. 407–409
- [81] Trappe, V. ; Prasad, V. ; Cipelletti, L. ; Segre, PN ; Weitz, DA: Jamming phase diagram for attractive particles. In: *Nature* 411 (2001), Nr. 6839, S. 772–775
- [82] Liu, A.J. ; Nagel, S.R.: Jamming is not just cool any more. In: *Nature* 396 (1998), Nr. 6706, S. 21–22
- [83] Corwin, E.I. ; Jaeger, H.M. ; Nagel, S.R.: Structural signature of jamming in granular media. In: *Nature* 435 (2005), Nr. 7045, S. 1075–1078
- [84] Keys, Aaron S. ; Abate, Adam R. ; Glotzer, Sharon C. ; Durian, Douglas J.: Measurement of growing dynamical length scales and prediction of the jamming transition in a granular material. In: *Nat. Phys.* 3 (2007), S. 260–264
- [85] Biroli, G.: Jamming: A new kind of phase transition? In: *Nature Physics* 3 (2007), Nr. 4, S. 222–223
- [86] Lu, K. ; Brodsky, EE ; Kavehpour, HP: A thermodynamic unification of jamming. In: *Nature Physics* 4 (2008), Nr. 5, S. 404–407
- [87] Song, C. ; Wang, P. ; Makse, H.A.: A phase diagram for jammed matter. In: *Nature* 453 (2008), Nr. 7195, S. 629–632
- [88] Zou, L.N. ; Cheng, X. ; Rivers, M.L. ; Jaeger, H.M. ; Nagel, S.R.: The packing of granular polymer chains. In: *Science* 326 (2009), Nr. 5951, S. 408
- [89] Lee, H.N. ; Paeng, K. ; Swallen, S.F. ; Ediger, MD: Direct Measurement of Molecular Mobility in Actively Deformed Polymer Glasses. In: *Science* 323 (2009), Nr. 5911, S. 231
- [90] Weitz, D.A.: Unjamming a Polymer Glass. In: *Science* 10 (2008)
- [91] Liu, A.J. ; Nagel, S.R.: The Jamming Transition and the Marginally Jammed Solid. In: *Annual Review of Condensed Matter Physics* 1, S. 347–369, year=2010

- 
- [92] Dauchot, O. ; Marty, G. ; Biroli, G.: Dynamical heterogeneity close to the jamming transition in a sheared granular material. In: *Phys. Rev. Lett.* 95 (2005), S. 265701
- [93] Weeks, E.R. ; Crocker, J.C. ; Levitt, A.C. ; Schofield, A. ; Weitz, D.A.: Three-dimensional direct imaging of structural relaxation near the colloidal glass transition. In: *Science* 287 (2000), Nr. 5453, S. 627
- [94] Kegel, W.K. ; von Blaaderen, A.: Direct observation of dynamical heterogeneities in colloidal hard-sphere suspensions. In: *Science* 287 (2000), Nr. 5451, S. 290
- [95] Lechenault, F. ; Dauchot, O. ; Biroli, G. ; Bouchaud, JP: Critical scaling and heterogeneous superdiffusion across the jamming/rigidity transition of a granular glass. In: *EPL (Europhysics Letters)* 83 (2008), S. 46003
- [96] Mari, R. ; Krzakala, F. ; Kurchan, J.: Jamming versus Glass Transitions. In: *Physical review letters* 103 (2009), Nr. 2, S. 25701
- [97] Berthier, L. ; Witten, T.A.: Glass transition of dense fluids of hard and compressible spheres. In: *Physical Review E* 80 (2009), Nr. 2, S. 21502
- [98] Nägele, G.: On the dynamics and structure of charge-stabilized suspensions. In: *Physics Reports* 272 (1996), Nr. 5-6, S. 215–372
- [99] Krüger, M. ; Weysser, F. ; Voigtmann, T.: From equilibrium to steady-state dynamics after switch-on of shear. In: *Physical Review E* 81 (2010), Nr. 6, S. 61506
- [100] Fogedby, Hans C.: Langevin equations for continuous time Lévy flights. In: *Phys. Rev. E* 50 (1994), Aug, Nr. 2, S. 1657–1660
- [101] Sokolov, I. M.: Lévy flights from a continuous-time process. In: *Phys. Rev. E* 63 (2000), Dec, Nr. 1, S. 011104
- [102] Livet, F.: Diffraction with a coherent X-ray beam: dynamics and imaging. In: *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography* 63 (2007), Nr. 2, S. 87–107
- [103] Madsen, A. ; Leheny, R.L. ; Guo, H. ; Sprung, M. ; Czakkel, O.: Beyond simple exponential correlation functions and equilibrium dynamics in x-ray photon correlation spectroscopy. In: *New Journal of Physics* 12 (2010), S. 055001
- [104] Cipelletti, Luca ; Manley, S. ; Ball, R. C. ; Weitz, D.A.: Universal Aging Features in the Restructuring of Fractal Colloidal gels. In: *Phys. Rev. Lett.* 84 (2000), S. 2275
- [105] Ramos, Laurence ; Luca Cipelletti, L.: Ultraslow Dynamics and Stress Relaxation in the Aging of a Soft Glass System. In: *Phys. Rev. Lett.* 87 (2001), S. 245503–1
- [106] Cipelletti, L. ; Ramos, L.: Slow dynamics in glassy soft matter. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 17 (2005), S. R253
- [107] Falus, P. ; Borthwick, M.A. ; Narayanan, S. ; Sandy, A.R. ; Mochrie, S. G.J.: Crossover from Stretched to Compressed Exponential Relaxations in a Polymer-Based Sponge Phase. In: *Phys. Rev. Lett.* 97 (2006), Nr. 6, S. 66102
- [108] Geissler, Erik ; Kosik, Katalin ; Fluerasu, Andrei ; Moussaid, Abdellatif ; Laszlo, Krisztina: X-ray Photon Correlation Spectroscopy of Dynamics in Thermosensitive Gels. In: *Macromol. Symp.* 256 (2007), S. 73–79
- [109] Fluerasu, Andrei ; Moussaid, Abdellatif ; Madsen, Anders ; Schofield, Andrew: Slow dynamics and aging in colloidal gels studied by x-ray photon correlation spectroscopy. In: *Phys. Rev. E* 76 (2007), S. 010401

- 
- [110] Caronna, C. ; Chushkin, Y. ; Madsen, A. ; Cupane, A.: Dynamics of Nanoparticles in a Supercooled Liquid. In: *Phys. Rev. Lett.* 100 (2008), Nr. 5, S. 55702
- [111] Guo, Hongyu ; Bourret, Gilles ; Corbierre, Muriel K. ; Rucareanu, Simona ; Lennox, R. B. ; Laaziri, Khalid ; Piche, Luc ; Sutton, Mark ; Harden, James L. ; Leheny, Robert L.: Nanoparticle Motion within Glassy Polymer Melts. In: *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009), Nr. 7, S. 075702
- [112] Trappe, V. ; Pitard, E. ; Ramos, L. ; Robert, A. ; Bissig, H. ; Cipelletti, L.: Investigation of q-dependent dynamical heterogeneity in a colloidal gel by x-ray photon correlation spectroscopy. In: *Phys. Rev. E* 76 (2007), Nr. 5, S. 051404
- [113] Grübel, G ; Zontone, F.: Correlation spectroscopy with coherent X-rays. In: *J. Alloys and Compounds* 362 (2004), Nr. 1-2, S. 3 – 11
- [114] Berne, B.J. ; Pecora, R.: *Dynamic Light Scattering*. Dover Publications Inc., 2000
- [115] Brown, Wyn (Hrsg.): *Dynamic Light Scattering: The Method and Some Applications*. Oxford : Clarendon, 1993
- [116] Kerker, M.: *The scattering of light and other electromagnetic radiation*. Academic Press New York, 1969
- [117] Zinth, W. ; Zinth, U.: *Optik*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag, 2005
- [118] Dhont, J.K.G.: *An introduction to dynamics of colloids*. Elsevier Science, 1996
- [119] Siegert, A.J.F.: On the fluctuations in signals returned by many independently moving scatterers. In: *MIT (Mass. Inst. Technol.) Rad. Lab. Rep* 465 (1943), S. 1–14
- [120] Voigt, H. ; Hess, S.: Comparison of the intensity correlation function and the intermediate scattering function of fluids: a molecular dynamics study of the Siegert relation. In: *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* 202 (1994), Nr. 1-2, S. 145–164
- [121] Gisler, T. ; Rüger, H. ; Egelhaaf, S.U. ; Tschumi, J. ; Schurtenberger, P. ; Rička, J.: Mode-selective dynamic light scattering: theory versus experimental realization. In: *Applied Optics* 34 (1995), Nr. 18, S. 3546–3553
- [122] Ricka, J.: Dynamic light scattering with single-mode and multimode receivers. In: *Applied optics* 32 (1993), Nr. 15/20
- [123] Pusey, P.N. ; VanMegen, W.: Dynamic light scattering by non-ergodic media. In: *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* 157 (1989), Nr. 2, S. 705–741
- [124] Koch, T. ; Strobl, G. ; Stühn, B.: Light-scattering study of fluctuations in concentration, density, and local anisotropy in polystyrene-dioxane mixtures. In: *Macromolecules* 25 (1992), Nr. 23, S. 6255–6261
- [125] Kirsch, S. ; Frenz, V. ; Schärfl, W. ; Bartsch, E. ; Sillescu, H.: Multispeckle autocorrelation spectroscopy and its application to the investigation of ultraslow dynamical processes. In: *The Journal of Chemical Physics* 104 (1996), S. 1758
- [126] Bartsch, E. ; Frenz, V. ; Kirsch, S. ; Schärfl, W. ; Sillescu, H.: Multi-speckle autocorrelation spectroscopy – a new strategy to monitor ultraslow dynamics in dense and nonergodic media. In: *Prog. Coll. Polym. Sci.* 104 (1997), S. 40–48
- [127] Patkowski, A. ; Steffen, W. ; Nilgens, H. ; Fischer, E.W. ; Pecora, R.: Depolarized dynamic light scattering from three low molecular weight glass forming liquids: A test of the scattering mechanism. In: *The Journal of Chemical Physics* 106 (1997), Nr. 20, S. 8401
- [128] Madden, P.A.: The depolarized Rayleigh scattering from fluids of spherical molecules. In: *Molecular Physics* 36 (1978), Nr. 2, S. 365–388



- 
- [129] Cummins, H.Z. ; Li, G. ; Du, W. ; Pick, R.M. ; Dreyfus, C.: Origin of depolarized light scattering in supercooled liquids: Orientational fluctuation versus induced scattering mechanisms. In: *Physical Review E* 53 (1996), Nr. 1, S. 896–904
- [130] Stillinger, F.H.: A topographic view of supercooled liquids and glass formation. In: *Science* 267 (1995), Nr. 5206, S. 1935
- [131] Zhao, M. ; Jin, L. ; Chen, B. ; Ding, Y. ; Ma, H. ; Chen, D.: Afterpulsing and its correction in fluorescence correlation spectroscopy experiments. In: *Applied optics* 42 (2003), Nr. 19, S. 4031–4036
- [132] Riese, D.O. ; Vos, W.L. ; Wegdam, G.H. ; Poelwijk, F.J. ; Abernathy, D.L. ; Grübel, G.: Photon correlation spectroscopy: X rays versus visible light. In: *Phys. Rev. E* 61 (2000), Nr. 2, S. 1676–1680
- [133] Attwood, D. ; Halbach, K. ; Kim, K.J.: Tunable coherent x-rays. In: *Science* 228 (1985), Nr. 4705, S. 1265
- [134] Grübel, G. ; Madsen, A. ; Robert, A.: X-Ray Photon Correlation Spectroscopy (XPCS). In: Borsali, R. (Hrsg.) ; Pecora, R. (Hrsg.): *Soft Matter Characterization*. Springer, 2008, Kapitel 18
- [135] Llopart, X. ; Campbell, M. ; Dinapoli, R. ; San Segundo, D. ; Pernigotti, E: Medipix2: A 64-k pixel readout chip with 55- $\mu\text{m}$  square elements working in single photon counting mode. In: *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 49 (2002), Nr. 5, S. 2279–2283
- [136] Squires, G.L.: *Introduction to the theory of thermal neutron scattering*. Dover Publications, 1978
- [137] Bee, M.: *Quasielastic Neutron Scattering*. Bristol : Adam Hilger, 1988
- [138] Randl, O.G.: *SQW - A comprehensive user manual*. Institute Laue Langevin, 1996
- [139] Spehr, T.L.: *Water Dynamics in Soft Confinement*, Technische Universität Darmstadt, Diss., 2010
- [140] Böttcher, Carl J.F. ; Bordewijk, Paul: *Theory of Electric Polarization*. Amsterdam : Elsevier Publishing Company, 1978
- [141] Kremer, F. ; Schönhals, A.: *Broadband Dielectric Spectroscopy*. 1. edition. Springer, 2002
- [142] Lunkenheimer, P. ; Schneider, U. ; Brand, R. ; Loidl, A.: Glassy dynamics. In: *Contemporary Physics* 41 (2000), Nr. 1, S. 15–36
- [143] Wipf, R. ; Jaksch, S. ; Stühn, B.: Dynamics in water-AOT-n-decane microemulsions with poly (ethylene glycol) probed by dielectric spectroscopy. In: *Colloid & Polymer Science* 288 (2010), Nr. 5, S. 589–601
- [144] Lebon, M.J. ; Dreyfus, C. ; Guissani, Y. ; Pick, R.M. ; Cummins, H.Z.: Light scattering and dielectric susceptibility spectra of glassforming liquids. In: *Z. Phys. B* 103 (1997), Nr. 3-4, S. 433–439
- [145] Brodin, A. ; Rössler, E.A.: Depolarized light scattering study of glycerol. In: *Eur. Phys. J. B* 44 (2005), Nr. 1, S. 3–14
- [146] Brodin, A. ; Bergman, R. ; Mattsson, J. ; Rössler, E.A.: Light Scattering and Dielectric Manifestations of Secondary Relaxations in Molecular Glassformers. In: *Eur. Phys. J. B* 36 (2003), S. 349–357
- [147] TA Instruments (Hrsg.): *DSC, Differential Scanning Calorimeter - Q Series Installationshandbuch*. TA Instruments, 2003
- [148] Böttcher, Carl J.F. ; Bordewijk, Paul: *Theory of Electric Polarization II: Dielectrics in time-dependent fields*. Amsterdam, London, New York : Elsevier, 1978



- 
- [149] Lindsey, C. P. ; Patterson, G. D.: Detailed comparison of the Williams–Watts and Cole–Davidson functions. In: *J. Chem. Phys.* 73 (1980), Nr. 7, S. 3348–3357
- [150] Blochowicz, Thomas ; Tschirwitz, Christian ; Benkhof, Stefan ; Rössler, Ernst A.: Susceptibility functions for slow relaxation processes in supercooled liquids and the search for universal relaxation patterns. In: *J. Chem. Phys.* 118 (2003), Nr. 16, S. 7544–7555
- [151] Blochowicz, T. ; Brodin, A. ; Rössler, E. A.: Evolution of the Dynamic Susceptibility in Supercooled Liquids and Glasses. In: *Adv. Chem. Phys.* 133 (2006), Nr. 1, S. 127–256
- [152] Lide, D. R. (Hrsg.): *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. Boca Raton : CRC Press, 2009
- [153] Streck, C. ; Richert, R.: The relation of solvatochromism and thermochromism to the solvent dielectric constant: The basis of the ET and E'T polarity scales. In: *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 98 (1994), Nr. 4, S. 619–625
- [154] Blochowicz, T. ; Lusceac, S. A. ; Gutfreund, P. ; Schramm, S. ; Stühn, B.: Two Glass Transitions and Secondary Relaxations of Methyltetrahydrofuran in a Binary Mixture. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 115 (2011), Nr. 7, S. 1623–1637
- [155] Schick, C.: Glass transition under confinement-what can be learned from calorimetry. In: *The European Physical Journal-Special Topics* 189 (2010), Nr. 1, S. 3–36
- [156] Mizukami, M. ; Fujimori, H. ; Oguni, M.: Glass Transitions and the Responsible Molecular Motions in 2-Methyltetrahydrofuran. In: *Prog. Theor. Phys. Supplement* (1997), Nr. 126, S. 79
- [157] Qi, F. ; El Goresy, T. ; Böhmer, R. ; Döb, A. ; Diezemann, G. ; Hinze, G. ; Sillescu, H. ; Blochowicz, T. ; Gainaru, C. ; Rössler, E. A. ; Zimmermann, H.: Nuclear magnetic resonance and dielectric spectroscopy of a simple supercooled liquid: 2-methyl tetrahydrofuran. In: *J. Chem. Phys.* 118 (2003), Nr. 16, S. 7431–7438
- [158] Gutfreund, Philipp: *Dielektrische Spektroskopie an Methyl-Tetrahydrofuran in Tristyrol*, TU Darmstadt, Diplomarbeit, 2007
- [159] Vogel, M. ; Rössler, E.: Slow  $\beta$ -process in simple organic glass formers studied by one- and two-dimensional  $^2\text{H}$  nuclear magnetic resonance I. In: *J. Chem. Phys.* 114 (2001), Nr. 13, S. 5802–5815
- [160] Scheidler, Peter ; Kob, Walter ; Binder, Kurt: The Relaxation Dynamics of a Simple Glass Former Confined in a Pore. In: *Europhys. Lett.* 52 (2000), Nr. 3, S. 277–283
- [161] Gradmann, S. ; Medick, P. ; Rössler, E. A.: Glassy Dynamics in Nanoconfinement as Revealed by  $^{31}\text{P}$  NMR. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 113 (2009), Nr. 25, S. 8443–8445
- [162] Lusceac, S. A. ; Blochowicz, T. ; Schramm, S.: In: *in preparation* (2011)
- [163] Gordon, J. M. ; Rouse, G. B. ; Gibbs, J. H. ; Risen Jr, W. M.: The composition dependence of glass transition properties. In: *The Journal of Chemical Physics* 66 (1977), S. 4971
- [164] Angell, C. A. ; Sare, J. M. ; Sare, E. J.: Glass transition temperatures for simple molecular liquids and their binary solutions. In: *The Journal of Physical Chemistry* 82 (1978), Nr. 24, S. 2622–2629
- [165] Kalogeris, I. M.: Description and molecular interpretations of anomalous compositional dependences of the glass transition temperatures in binary organic mixtures. In: *Thermochimica Acta* (2010)
- [166] Saltzman, E. J. ; Schweizer, K. S.: Short time properties, dynamic fragility and pressure effects in deeply supercooled polymer melts. In: *J. Phys.: Condens. Matter* 19 (2007), S. 205123
- [167] Duri, A. ; Cipelletti, L.: Length scale dependence of dynamical heterogeneity in a colloidal fractal gel. In: *Europhys. Lett.* 76 (2006), S. 972–978

- 
- [168] Frick, B. ; Alba-Simionesco, C. ; Dosseh, G. ; LeQuellec, C. ; Moreno, A.J. ; Colmenero, J. ; Schönhals, A. ; Zorn, R. ; Chrissopoulou, K. ; Anastasiadis, S.H. ; Dalnoki-Veress, K.: Inelastic neutron scattering for investigating the dynamics of confined glass-forming liquids. In: *J. Non-Cryst. Solids* 351 (2005), S. 2657–2667
- [169] Arbe, A. ; Colmenero, J. ; Monkenbusch, M. ; Richter, D.: Dynamics of Glass-Forming Polymers: “Homogeneous” versus “Heterogeneous” Scenario. In: *Phys. Rev. Lett.* 81 (1998), S. 590–593
- [170] Die Software für die Fouriertransformation wurde freundlicherweise von Reiner Zorn (Forschungszentrum Jülich ) zur Verfügung gestellt.
- [171] Blochowicz, T. ; Gouirand, E. ; Fricke, A. ; Spehr, T. ; Stühn, B. ; Frick, B.: Accelerated dynamics of supercooled glycerol in soft confinement. In: *Chemical Physics Letters* 475 (2009), Nr. 4-6, S. 171–174
- [172] Colmenero, J. ; Arbe, A. ; Alegria, A.: The dynamics of the  $\alpha$ - and  $\beta$ -relaxations in glass-forming polymers studied by quasielastic neutron scattering and dielectric spectroscopy. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 172 (1994), S. 126–137
- [173] Cendoya, I. ; Alegria, A. ; Alberdi, JM ; Colmenero, J. ; Grimm, H. ; Richter, D. ; Frick, B.: Effect of blending on the PVME dynamics. A dielectric, NMR, and QENS investigation. In: *Macromolecules* 32 (1999), Nr. 12, S. 4065–4078
- [174] Huwe, A. ; Kremer, F. ; Behrens, P. ; Schwieger, W.: Molecular Dynamics in Confining Space: From the Single Molecule to the Liquid State. In: *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999), Nr. 11, S. 2338–2341
- [175] Schönhals, A. ; Goering, H. ; Schick, Ch. ; Frick, B. ; Zorn, R.: Glassy dynamics of polymers confined to nanoporous glasses revealed by relaxational and scattering experiments. In: *Eur. Phys. J. E* 12 (2003), S. 173–178
- [176] Mishima, Osamu ; Stanley, H.E.: The relationship between liquid, supercooled and glassy water. In: *Nature* 396 (1998), S. 329–335
- [177] Bergman, R. ; Swenson, J.: Dynamics of supercooled water in confined geometry. In: *Nature* 403 (2000), Nr. 6767, S. 283–286
- [178] Liu, L. ; Chen, S.H. ; Faraone, A. ; Yen, C.W. ; Mou, C.Y.: Pressure dependence of fragile-to-strong transition and a possible second critical point in supercooled confined water. In: *Physical review letters* 95 (2005), Nr. 11, S. 117802
- [179] Mallamace, F. ; Broccio, M. ; Corsaro, C. ; Faraone, A. ; Wanderlingh, U. ; Liu, L. ; Mou, C.Y. ; Chen, SH: The fragile-to-strong dynamic crossover transition in confined water: nuclear magnetic resonance results. In: *The Journal of chemical physics* 124 (2006), S. 161102
- [180] Ito, K. ; Moynihan, C.T. ; Angell, C.A.: Thermodynamic determination of fragility in liquids and a fragile-to-strong liquid transition in water. In: *Nature* 398 (1999), Nr. 6727, S. 492–495
- [181] Zorn, R. ; Frick, B. ; Fetters, LJ: Quasielastic neutron scattering study of the methyl group dynamics in polyisoprene. In: *The Journal of Chemical Physics* 116 (2002), S. 845
- [182] Colmenero, J. ; Moreno, A.J. ; Alegria, A.: Neutron scattering investigations on methyl group dynamics in polymers. In: *Progress in Polymer Science* 30 (2005), Nr. 12, S. 1147–1184
- [183] Mukhopadhyay, R. ; Alegría, A. ; Colmenero, J. ; Frick, B.: Effect of blending on the methyl side group dynamics in poly (vinyl methyl ether). In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 235 (1998), S. 233–236
- [184] Qi, F. ; Hinze, G. ; Böhmer, R. ; Sillescu, H. ; Zimmermann, H.: Slow and fast methyl group rotations in fragile glass-formers studied by NMR. In: *Chemical Physics Letters* 328 (2000), Nr. 3, S. 257–262

- 
- [185] O'Connor, R.D. ; Ginsburg, E.J. ; Blum, F.D.: Solid-state deuterium nuclear magnetic resonance of the methyl dynamics of poly ( $\alpha$ -methylstyrene) and polymethylphenylsilane. In: *The Journal of Chemical Physics* 112 (2000), S. 7247
- [186] Zorn, R.: On the evaluation of neutron scattering elastic scan data. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 603 (2009), Nr. 3, S. 439–445
- [187] Frick, B.: Neutron Backscattering Spectroscopy. In: *Neutron and X-ray Spectroscopy* (2006), S. 483–527
- [188] Frick, B. ; Franco, L. ; Subirana, J. ; Xenopoulos, A.: Temperature dependence of the dynamics of methylene chains in aliphatic nylons of different chain length. In: *Physica B: Condensed Matter* 276 (2000), S. 421–422
- [189] Zorn, R.: Deviation from Gaussian behavior in the self-correlation function of the proton motion in polybutadiene. In: *Phys. Rev. B* 55 (1997), Nr. 10, S. 6249–6259
- [190] Müller, M. ; Stühn, B. ; Busse, K. ; Kressler, J.: Modification of a reverse microemulsion with a fluorinated triblock copolymer. In: *Journal of colloid and interface science* 335 (2009), Nr. 2, S. 228–233
- [191] Blochowicz, T. ; Gögelein, C. ; Spehr, T. ; Müller, M. ; Stühn, B.: Polymer-induced transient networks in water-in-oil microemulsions studied by small-angle x-ray and dynamic light scattering. In: *Physical Review E* 76 (2007), Nr. 4, S. 41505
- [192] de Gennes, Pierre G.: *Scaling Concepts in Polymer Physics*. Cornell University Press, 1979
- [193] Graessley, William W.: Scattering by Modestly Concentrated Polymer Solutions. In: *Macromolecules* 35 (2002), S. 3184–3188
- [194] Debye, P. ; Bueche, A. M.: Scattering by an Inhomogeneous Solid. In: *J. Appl. Phys.* 20 (1949), S. 518
- [195] Gan, Joseph Y. S. ; Francois, Jeanne ; Guenet, Jean-Michel: Enhanced Low- Angle Scattering from Moderately Concentrated Solutions of Atactic Polystyrene and Its Relation to Physical Gelation. In: *Macromolecules* 19 (1986), S. 173–178
- [196] Xie, Yonglin ; Ludwig, Karl F. ; Bansil, Rama ; Gallagher, Patrick D. ; Cao, Xinxiang ; Morales, Guarionex: Small-angle X-ray scattering studies of semidilute polystyrene-cyclohexane solutions. In: *Physica A* 232 (1996), S. 94–108
- [197] Gerard, H. ; Cabral, J. T. ; Higgins, J. S.: Flow-Induced Enhancement of Concentration Fluctuations in Polymer Mixtures. In: *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* 361 (2003), S. 767–779
- [198] Koberstein, Jeffrey T. ; Picot, Claude ; Benoit, H.: Light and neutron scattering studies of excess low-angle scattering in moderately concentrated polystyrene solutions. In: *Polymer* 26 (1985), S. 673–681
- [199] Medjahdi, G. ; Sarazin, D. ; Francois, J.: Theoretical Approach to Enhanced Low-Angle Scattering from Moderately Concentrated Polymer Solutions. In: *Macromolecules* 24 (1991), S. 4138–4141
- [200] Li, Junfang ; Li, Wei ; Huo, Hong ; Luo, Shizhong ; Wu, Chi: Reexamination of the Slow Mode in Semidilute Polymer Solutions: The Effect of Solvent Quality. In: *Macromolecules* 41 (2008), S. 901–911
- [201] Richtering, Walter ; Gleim, Wolfgang ; Burchard, Walther: Semidilute Solutions of Liquid Crystalline Polymers. In: *Macromolecules* 25 (1992), S. 3795–3801

- 
- [202] Brown, W. ; Stepanek, P.: Distribution of Relaxation Times from Dynamic Light Scattering on Semidilute Solutions: Polystyrene in Ethyl Acetate as a Function of Temperature from Good to  $\Theta$  Conditions. In: *Macromolecules* 21 (1988), S. 1791–1798
- [203] Choi, J.O. ; Moore, J.A. ; Corelli, J.C. ; Silverman, J.P. ; Bakhru, H.: Degradation of poly(methylmethacrylate) by deep ultraviolet, x-ray, electron beam, and proton beam irradiations. In: *J. Vac. Sci. Technol. B* 6 (1988), S. 2286–2289
- [204] Franck, A.: *Kunststoffkompendium*. Vogel Verlag Chemie, 1996
- [205] Voigt, Joachim: *Stabilisierung der Kunststoffe gegen Licht und Wärme*. Springer-Verlag, 1966
- [206] Mitchell, GR ; Windle, AH: Structure of polystyrene glasses. In: *Polymer* 25 (1984), Nr. 7, S. 906–920
- [207] Gerharz, B. ; Meier, G. ; Fischer, E.W.: The dynamics of binary mixtures of nonpolymeric viscoelastic liquids as studied by quasielastic light scattering. In: *J. Chem. Phys.* 92 (1990), Nr. 12, S. 7110–7122
- [208] Fytas, G. ; Floudas, G. ; Ngai, K.L.: Density and concentration fluctuations in plasticized poly(cyclohexyl methacrylate). In: *Macromolecules* 23 (1990), Nr. 4, S. 1104–1109
- [209] Brown, Wyn ; Nicolai, Taco: Polarized and Depolarized Light Scattering of Concentrated Polystyrene Solutions. In: *Macromolecules* 27 (1994), S. 2470–2480
- [210] Jian, T. ; Vlassopoulos, D. ; Fytas, G. ; Pakula, T. ; Brown, W.: Coupling of concentration fluctuations to viscoelasticity in highly concentrated polymer solutions. In: *Colloid & Polymer Science* 274 (1996), Nr. 11, S. 1033–1043
- [211] Dufresne, E.M. ; Nurushev, T. ; Clarke, R. ; Dierker, S.B.: Concentration fluctuations in the binary mixture hexane-nitrobenzene with static and dynamic x-ray scattering. In: *Phys. Rev. E* 65 (2002), Nr. 6, S. 061507
- [212] Schramm, S. ; Blochowicz, T. ; Gouirand, E. ; Wipf, R. ; Stühn, B. ; Chushkin, Y.: Concentration fluctuations in a binary glass former investigated by x-ray photon correlation spectroscopy. In: *The Journal of Chemical Physics* 132 (2010), S. 224505
- [213] Koizumi, Satoshi: Gel-like aspects of a miscible poly mixture studied by small-angle neutron scattering. In: *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* 42 (2004), S. 3148–3164
- [214] Bouchaud, J.-P. ; Pitard, E.: Anomalous dynamical light scattering in soft glassy gels. In: *Eur. Phys. J. E* 6 (2001), S. 231–236
- [215] Berthier, L. ; Biroli, G. ; Bouchaud, J.-P. ; Kob, W. ; Miyazaki, K. ; Reichmann, D.R.: Spontaneous and induced dynamic fluctuations in glass formers. I. General results and dependence on ensemble and dynamics. In: *J. Chem. Phys.* 126 (2007), S. 184503
- [216] Berthier, L. ; Biroli, G. ; Bouchaud, J.-P. ; Kob, W. ; Miyazaki, K. ; Reichmann, D.R.: Spontaneous and induced dynamic correlations in glass formers. II. Model calculations and comparison to numerical simulations. In: *J. Chem. Phys.* 126 (2007), S. 184503
- [217] Chandler, David ; Garrahan, Juan P. ; Jack, Robert L. ; Maibaum, Lutz ; Pan, Albert C.: Lengthscale dependence of dynamic four-point susceptibilities in glass form. In: *Phys. Rev. E* 74 (2006), S. 051501
- [218] Mayer, P. ; Bissig, H. ; Berthier, L. ; Cipelletti, L. ; Garrahan, J. P. ; Sollich, P. ; Trappe, V.: Heterogeneous dynamics of coarsening systems. In: *Phys. Rev. Lett.* 93 (2004), S. 115701
- [219] Lacevic, N. ; Starr, F.W. ; Schroder, T.B. ; Novikov, V.N. ; Glotzer, S.C.: Growing correlation length on cooling below the onset of caging in a simulated glass-forming liquid. In: *Phys. Rev. E* 66 (2002), S. 030101

- 
- [220] Lemieux, P.A. ; Durian, D.J.: Quasi-elastic light scattering for intermittent dynamics. In: *Applied Optics* 40 (2001), Nr. 24, S. 3984–3994
- [221] Cipelletti, L. ; Bissig, H. ; Trappe, V. ; Ballesta, P. ; Mazoyer, S.: Time-resolved correlation: a new tool for studying temporally heterogeneous dynamics. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 15 (2003), S. S257
- [222] Duri, Agnes ; Bissig, Hugo ; Trappe, Veronique ; Cipelletti, Luca: Time resolved correlation measurements on temporally heterogeneous dynamics. In: *Phys. Rev. E* 72 (2005), S. 051401
- [223] Glotzer, S.C. ; Novikov, V.N. ; Schröder, T.B.: Time-dependent, four-point density correlation function description of dynamical heterogeneity and decoupling in supercooled liquids. In: *The Journal of Chemical Physics* 112 (2000), S. 509
- [224] Lačević, N. ; Starr, F.W. ; Schröder, T.B. ; Glotzer, S.C.: Spatially heterogeneous dynamics investigated via a time-dependent four-point density correlation function. In: *The Journal of Chemical Physics* 119 (2003), S. 7372
- [225] Charbonneau, P. ; Reichman, D.R.: Dynamical Heterogeneity and Nonlinear Susceptibility in Supercooled Liquids with Short-Range Attraction. In: *Phys. Rev. Lett.* 99 (2007), S. 135701
- [226] Lacevic, N. ; Starr, F.W. ; Schröder, T.B. ; Glotzer, S.C.: Spatially heterogeneous dynamics investigated via a time-dependent four-point density correlation function. In: *J. Chem. Phys.* 119 (2003), S. 7372
- [227] Guo, H. ; Wilking, J.N. ; Liang, D. ; Mason, T.G. ; Harden, J.L. ; Leheny, R.L.: Slow, nondiffusive dynamics in concentrated nanoemulsions. In: *Phys. Rev. E* 75 (2007), Apr, Nr. 4, S. 041401
- [228] Gruebel, G. ; Stephenson, G.B. ; Gutt, C. ; Sinn, H. ; Tschentscher, Th.: XPCS at the European X-ray free electron laser facility. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 262 (2007), Nr. 2, S. 357 – 367
- [229] Fluerasu, Andrei ; Moussaïd, Abdellatif ; Falus, Péter ; Gleyzolle, Henri ; Madsen, Anders: X-ray photon correlation spectroscopy under flow. In: *Journal of Synchrotron Radiation* 15 (2008), Nr. 4, S. 378–384
- [230] Guo, H. ; Bourret, G. ; Corbierre, M.K. ; Rucareanu, S. ; Lennox, R.B. ; Laaziri, K. ; Piche, L. ; Sutton, M. ; Harden, J.L. ; Leheny, R.L.: Nanoparticle motion within glassy polymer melts. In: *Physical review letters* 102 (2009), Nr. 7, S. 75702
- [231] Saw, S. ; Ellegaard, N.L. ; Kob, W. ; Sastry, S.: Structural relaxation of a gel modeled by three body interactions. In: *Physical review letters* 103 (2009), Nr. 24, S. 248305



---

## Erklärung zur Dissertation

Hiermit versichere ich, die vorliegende Dissertation ohne Hilfe Dritter nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt zu haben. Alle Stellen, die aus Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht. Diese Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

Darmstadt, den 29. März 2010

---

(Sebastian Schramm)



---

# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Name	Sebastian Schramm
Geburtsdatum	14.01.1981
Geburtsort	Eschwege, Hessen
Nationalität	Deutsch
Familienstand	Verheiratet

## Berufstätigkeit und Studium

02/2007 – 04/2011	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Festkörperphysik und Promotionsstudium, Technische Universität Darmstadt
12/2006	Abschluss als Diplom-Physiker Diplomarbeit: <i>Transport und Ordnung von Polaronen im Manganat-system mit kolossalem Elektrowiderstand</i>
10/2005 – 09/2006	Wissenschaftliche Hilfskraft, Georg-August-Universität Göttingen
07/2003	Vordiplom in Physik
10/2001 – 12/2006	Studium der Physik, Georg-August-Universität Göttingen

## Wehrdienst

07/2000 – 04/2001	Grundwehrdienst (zehn Monate), Panzeraufklärer
-------------------	------------------------------------------------

## Schulbildung

07/1991 – 06/2000	Gesamtschule mit gymnasialer Oberstufe, Sontra Abschluss mit allgemeiner Hochschulreife
08/1987 – 06/1991	Grundschule, Herleshausen

---

## Veröffentlichungen

- T. Blochowicz, S. A. Lusceac, P. Gutfreund, **S. Schramm**, B. Stühn: *Two glass-Transitions and Secondary Relaxations of Methyl-Tetrahydrofurane in a Binary Mixture*. In: Journal of Physical Chemistry B 115, 1623 (2011)
- S. Schramm**, T. Blochowicz, E. Gouirand, R. Wipf, B. Stühn, Y. Chushkin: *Concentration Fluctuations in a Binary Glass Former investigated by X-ray Photon Correlation Spectroscopy*. In: Journal of Chemical Physics 132, 224505 (2010)
- S. Schramm**, J. Hoffmann, Ch. Jooss: *Transport and Ordering of Polarons in CER Manganites PrCaMnO*. In: Journal of Physics: Condensed Matter 20, 395231 (2008)
- P. Moschkau, **S. Schramm**, J. Hoffmann, J. Fladerer, Ch. Jooss, L. Wu and Y. Zhu: *Electronic Phase Separation and the CMR Effect in  $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$  Films on (001) Vicinal SrTiO<sub>3</sub> Substrates*. In: Materials Science and Engineering: B 144, 78 (2007)
- Ch. Jooss, L. Wu, T. Beetz, R. F. Klie, M. Beleggia, M. A. Schofield, **S. Schramm**, J. Hoffmann, and Y. Zhu: *Polaron Melting and Ordering as Key Mechanisms for Colossal Resistance Effects in Manganites*. In: Proceedings of the National Academy of Sciences 104, 13597 (2007)
- W. Westhäuser, **S. Schramm**, J. Hoffmann and Ch. Jooss: *Comparative Study of Magnetic and Electric Field Induced Insulator-Metal-Transitions in  $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$  films*. In: European Physical Journal B 53, 323 (2006)



---

## Danksagung

Auf dieser Seite sollen all diejenigen Erwähnung finden, die zum Entstehen dieser Arbeit beigetragen haben.

Ich danke Professor Dr. Bernd Stühn für die Möglichkeit in seiner Arbeitsgruppe diese Arbeit anfertigen zu können. Seine Anregungen und Kommentare zu wichtigen fachlichen Fragen waren stets hilfreich und konstruktiv.

Ganz herzlich möchte mich bei Dr. Thomas Blochowicz bedanken, dass ich unter seiner Anleitung meine Dissertation verfassen konnte. Sein ausgezeichnetes Wissen der Physik binärer Glasbildner und seine experimentelle Erfahrung war er immer gerne bereit, verständlich zu vermitteln; durch sein offenes Ohr für jedes akute Problem und seine hilfreichen Ratschläge machte die Arbeit mit ihm großen Spaß. Unsere gemeinsamen Projekte am ESRF und am ILL waren eine tolle Erfahrung und werden mir in guter Erinnerung bleiben. Danke für Deine große Unterstützung bei der Entstehung dieser Arbeit.

Emmanuel Gouirand danke ich für die netten Gespräche und die produktive Atmosphäre im gemeinsamen Büro. Danke auch für die Unterstützung bei dem Nachtschichten am ESRF.

Allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Stühn gilt mein Dank für die intensiven Diskussionen, die gute Zusammenarbeit und das sorgfältige Korrekturlesen. Die Durchführung vieler Experimente wäre ohne Eure Unterstützung nicht möglich gewesen. Nicht zu vergessen sind auch die gemeinsamen Abende am Grill, an die ich gerne zurück denke.

Ich bedanke mich bei allen, die die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Kooperationen ermöglicht haben. Insbesondere sind dies Dr. Yuriy Chushkin vom ESRF, der als *local contact* an der Beamline ID10A ein kompetenter und stets gut gelaunter Kollege war; Dr. Bernhard Frick vom ILL, der als ausgewiesener Experte der Neutronenstreuung immer hilfreiche Ratschläge für uns hatte; sowie Philipp Gutfreund, der den Weg von Darmstadt nach Grenoble suchte und dort bei unseren diversen Messzeiten eine große Unterstützung war. Vielen Dank auch an Dr. Chiara Caronna für den Support bei der XPCS-Korrelationssoftware. Sorin Lusceac danke ich für die Durchführung der NMR-Messungen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung meiner Arbeit im Rahmen des Projekts BL 932/1.

Prof. Dr. Roland Böhmer gilt mein Dank für die Überlassung der unbezahlbaren teil-deuterten MTHF-Proben, ohne die einige Schlüsselexperimente nicht möglich gewesen wären. Der Tagesausflug nach Dortmund hat sich sehr gelohnt.

Nicht zuletzt danke ich meinen Eltern, meiner Schwester Valerie und meiner ganzen Familie für die vielfältige Unterstützung in allen Lebenslagen. Meiner Frau Simone danke ich von ganzem Herzen für ihre Liebe und die schöne gemeinsame Zeit.